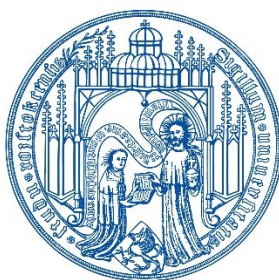


Institute of Chemistry at Rostock University

Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis.  
Development,  
Supported by Quantum Chemical Computation,  
And Technical Application

A cumulative thesis  
for obtaining the academic degree  
Doctor Rerum Naturalium (Dr. rer. nat.)  
at the Department of Mathematics and Nature Science  
at the University of Rostock



Submitted by  
Mag. rer. nat. Roland Stefan Kalb,  
born on Nov.7<sup>th</sup> 1967 in Bregenz,  
from Graz, Austria

Rostock, 28.04.2017

Die vorliegende Arbeit basiert auf den Ergebnissen meiner Tätigkeit in den Jahren 2004 bis 2017 im Zuge der Gründung und des Aufbaues meiner Firma proionic GmbH in Leoben und Graz-Grambach, Österreich, in Zusammenarbeit mit dem Thermochemischen Labor der Universität Rostock unter Leitung von Prof. Dr. habil. Sergey P. Verevkin.

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. habil. Sergey P. Verevkin, Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie, Universität Rostock (Erstgutachter).

Prof. Dr. Ingo Krossing, Lehrstuhl für Molekül- und Koordinationschemie, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Zweitgutachter).

Termin des Promotions-Kolloquiums  
mit Prüfungscharakter:

04. Juli 2017

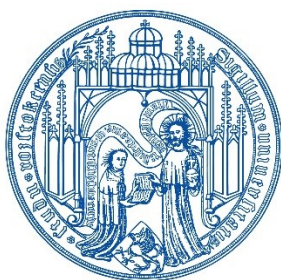
Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. Udo Kragl, Institut für Chemie, Abteilung Technische und Analytische Chemie, Universität Rostock.

Institut für Chemie der Universität Rostock

Carbonat basierende Synthese  
Ionischer Flüssigkeiten.  
Entwicklung,  
Unterstützung durch quantenchemische Berechnungen,  
und technische Anwendung

Eine kumulative Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor Rerum Naturalium (Dr.rer.nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock



Vorgelegt durch  
Mag. rer. nat. Roland Stefan Kalb,  
geboren am 7. November 1967 in Bregenz,  
aus Graz, Österreich

Rostock am 28.04.2017

Universität Rostock  
Dezernat 1  
Referat 1.2

**Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h  
der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Universität Rostock**

Name ..... Mag. rer. nat. Roland Stefan Kalb .....  
(Name, Vorname)

Anschrift ..... Egelsdorf 103, A-8261 Sinabelkirchen, Österreich .....  
(Straße, PLZ, Wohnort)

Ich habe eine Dissertation zum Thema

..... Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis. Development, Supported by Quantum Chemical Computation, ...

..... And Technical Application .....

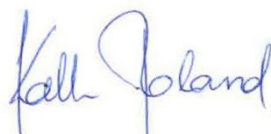
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock  
angefertigt. Dabei wurde ich von Frau/Herrn

..... Prof. Dr. rer. Nat. habil. Sergey P. Verevkin .....  
betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den ..... 28.04.2017 .....

.....  
  
(Unterschrift)





*„Failure is an option here. If things are not failing, you are not innovating enough“*

Elon Musk, 2005



## Danksagung

Eine umfangreiche wissenschaftliche Arbeit wie die vorliegende Dissertation ist selten das Ergebnis einer einzelnen Person und immer auch getragen vom privaten Umfeld des Autors. Viele engagierte Menschen haben letztlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und es ist mir eine große Freude, mich aufrichtig bei diesen zu bedanken:

Besonders tiefe Dankbarkeit empfinde ich gegenüber meinem hochgeschätzten Doktorvater, **Prof. Dr. habil. Sergey P. Verevkin**, welcher mich von Anfang an motivierte, diese Dissertation zu verfassen und somit das CBILS®-Produktionsverfahren meiner Firma proionic GmbH auf eine wissenschaftlich solide Basis zu stellen. Durch seine freundliche, humorvolle und optimistische aber auch anspruchsvolle und fordernde Art, hat er es geduldig immer wieder geschafft, mich trotz meiner Belastungen als Geschäftsführer und Familienvater aus dem einen oder anderen Tief zu holen und das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. In den zahlreichen, äußerst anregenden wissenschaftlichen Diskussionen mit ihm durfte ich mir wertvolles Wissen aneignen und meinen physikochemischen Horizont beträchtlich erweitern. Vielen Dank!

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Thermochemischen Labors der Universität Rostock, insbesondere bei **Dr. Elena N. Stepurko**, **Dr. Dzmitry H. Zaitsau** und **Dr. Vladimir N. Emel'yanenko**, für die Durchführung diverser Messungen und für die große Unterstützung bei meinen quantenchemischen Berechnungen.

Ohne das Vertrauen und das langjährige strategische und finanzielle Commitment der **VTU Gruppe** wäre die Entwicklung und erfolgreiche Kommerzialisierung des CBILS®-Verfahrens unmöglich gewesen und die proionic GmbH wäre schon längst Geschichte. Mein ganz besonderer Dank gilt daher den **Gesellschaftern**, dem **Beirat** und den **Geschäftsführern** der VTU, insbesondere dem VTU Gründer **Dr. Michael Končar**, welcher auch mein Geschäftsführerkollege in der proionic GmbH ist und damit tagtäglich ganz besonderes Engagement beweist.

Auch der Glaube der ersten Großkunden, Kooperations-Partner und Mentoren an die junge proionic GmbH darf hier nicht unerwähnt bleiben: Ich bedanke mich ganz speziell bei **Dr. Uwe Vagt** von der BASF SE und seiner **gesamten Arbeitsgruppe**, bei **Dr. Leo Bräuer**, **Dr. Walter Böhme**, **Dr. Thomas Brehmer** und **Dr. Josef Lichtscheidl** von der OMV AG, bei **Dr. Iris Filzwieser** und **Dr. Andreas Filzwieser** von der Mettop GmbH, bei **em.o.Univ.-Prof. Dr. Werner Kepplinger**, **em.o.Univ.-Prof. Dr. Karl Lorbeer** und **Vizerektorin Dr. Martha Mühlburger** von der Montanuniversität Leoben, **DI. Herbert Pock** von AUSTIN BFP Consulting GmbH, **Wilhelm Hammer** und **Helmut Gössler** von der BDI AG und bei **Robert Adler** vom Linde ATZ Wien.

Weiters bedanke ich mich ganz besonders bei allen meinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, welche das CBILS®-Verfahren in ihrer täglichen Arbeit angewendet und verbessert haben, besonders bei **Dr. Markus Damm**, **Dr. Martina Ortner**, **Dr. Nicole Mayer**, **Manuel Kohlhauser**, **Marion Hirczy**, **Dr. Peter Janiczek** und **Ing. Christian**

**Lackner** sowie bei meinem ehemaligen Geschäftsführerkollegen und Mitgründer **Dr. Michael Kotschan**.

Für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen bedanke ich mich bei **Prof. Dr. Rolf Breinbauer** von der TU-Graz und bei **Prof. Dr. Ingo Krossing** von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, welcher auch die vorliegende Arbeit begutachtet hat.

Ganz besonders großer Dank gebührt meinem ehemaligen Chemieprofessor **Mag. Thomas Gabriel** vom Bundesgymnasium Dornbirn, welcher mich über viele Jahre auch in seiner Freizeit gefördert hat und welcher mich immer dazu ermutigt hat, Chemie zu studieren. Sein engagierter und hochinteressanter Unterricht wird mir immer in bester Erinnerung bleiben!

Meine beiden älteren Brüder **Robert** und **Christian** bekamen zu Weihnachten 1974 einen Chemiekasten „Kosmos Chemie Labor C1“ von meinen Eltern geschenkt, verloren jedoch bald das Interesse daran. Kurz darauf habe ich im Alter von 7 Jahren begonnen, heimlich mit diesem Chemiekasten zu experimentieren und meine Liebe für die Chemie zu entdecken, eine Leidenschaft, die mich seitdem nie mehr losgelassen hat. Ich danke meinen leider schon verstorbenen **Eltern Fritz** und **Ada**, daß sie mich weiterspielen ließen und mich in all den Jahren in meinem naturwissenschaftlichen Interesse immer unterstützt haben, auch wenn das eine andere Experiment z.B. gelbe Pikrinsäure-Flecken auf dem Wollteppich oder Löcher in meiner Kleidung hinterließen oder ich auch einmal mit einer Augenverätzung ins Krankenhaus mußte. Sie haben immer an meine Begabung geglaubt und mich ermutigt, meinen Weg zu gehen! Meinen Brüdern danke ich dafür, daß Sie immer großes Interesse für meine Experimente gezeigt hatten und immer ein großartiges Publikum waren. Wir hatten viel Spaß zusammen!

Neben meinem Doktorvater gebührt aber der größte Dank meiner Familie, meiner geliebten **Frau Katrin** und meinen lieben **Kindern Magdalena (7) und Katharina (10)**. Sie haben sehr viel Geduld bewiesen, denn das Verfassen der vorliegenden Dissertation neben meiner engagierten Arbeit als Geschäftsführer, hat viele Stunden an Freizeit gekostet und viel Verzicht gefordert. Ihr Verständnis, ihre Unterstützung und Ihr Trost in meinen „Stunden der Verzweiflung“ bleiben für mich unvergeßlich und ich danke Ihnen von ganzem Herzen dafür!

## Acknowledgement

An extensive scientific work like the present thesis is rarely the result of a single person and always supported by the author's private environment. Many committed people have contributed to the success of this work and I am very pleased to sincerely thank all of them:

I am especially grateful to my honorable doctoral supervisor, **Prof. Dr. habil. Sergey P. Verevkin**, who motivated me right from the start to write this thesis and thus put the CBILS® production process of my company proionic GmbH on a scientifically sound basis. By his friendly, humorous and optimistic but also challenging and demanding manner, he has always managed to encourage me again and again, despite my strains as managing director and family father and not lose sight of the final goal. Numerous scientific discussions with him always inspired me, and I was able to acquire valuable knowledge and considerably expanded my physico-chemical horizon. Thank you so much!

I also would like to thank the employees of the Thermochemical Laboratory of the University of Rostock, especially **Dr. Elena N. Stepurko**, **Dr. Dzmitry H. Zaitsau** and **Dr. Vladimir N. Emel'yanenko**, for carrying out various measurements and for the great support given to my quantum chemical calculations.

Without the trust and the long-term strategic and financial commitment of the **VTU Group**, the development and successful commercialization of the CBILS® process would have been impossible and proionic GmbH would have been history already. My special thanks go to the **shareholders**, the **advisory board** and the **managing directors** of VTU, in particular to the VTU founder **Dr. Michael Končar**, who is also managing director at proionic GmbH and thus proves a very special commitment every single day.

Also the faith of the first big customers, cooperation partners and mentors in the young proionic GmbH must be mentioned here: Particularly I thank **Dr. Uwe Vagt** from BASF SE and his **entire working group**, **Dr. Leo Bräuer**, **Dr. Walter Böhme**, **Dr. Thomas Brehmer** and **Dr. Josef Lichtscheidl** from OMV AG, **Dr. Iris Filzwieser** and **Dr. Andreas Filzwieser** from Mettop GmbH, **em.o.Univ.-Prof. Dr. Werner Kepplinger**, **em.o.Univ.-Prof. Dr. Karl Lorbeer** and **Vice-Rector Dr. Martha Mühlburger** from the Montanuniversität Leoben, **DI. Herbert Pock** from AUSTIN BFP Consulting GmbH, **Wilhelm Hammer** and **Helmut Gössler** from BDI AG and **Robert Adler** from Linde ATZ Vienna.

Furthermore, I would like to thank all my employees who have applied and improved the CBILS® process in their daily work, especially **Dr. Markus Damm**, **Dr. Martina Ortner**, **Dr. Nicole Mayer**, **Manuel Kohlhauser**, **Marion Hirczy**, **Dr. Peter Janiczek** and **Ing. Christian Lackner** as well as my former managing director colleague and co-founder **Dr. Michael Kotschan**.

For numerous scientific discussions and suggestions, I would like to thank **Prof. Dr. Rolf Breinbauer** from the Technical University of Graz and **Prof. Dr. Ingo Krossing** from the Albert-Ludwigs-University of Freiburg, who also reviewed the present work.

A very special thanks goes to my former high-school chemistry teacher, **Mag. Thomas Gabriel** of the Bundesgymnasium Dornbirn, who has supported me for many years even in his spare time and has always encouraged me to study chemistry. His dedicated and highly interesting lessons will always be in my best memory!

My two older brothers **Robert** and **Christian** were given a chemistry box "Kosmos Chemie Labor C1" by my parents at Christmas 1974, but they soon lost interest in it. Shortly thereafter, at the age of 7, I began to secretly experiment with this chemistry box and discover my love for chemistry, a passion that has never let go since then. I would like to thank my deceased parents, **Fritz** and **Ada**, for having allowed me to continue to play with this chemistry box, and have always supported me in all this years on my scientific path, despite e.g. yellow picric acid spots on the wool carpet, sulfuric acid holes in my clothes or a severe eye burn, which had to be treated in hospital. They have always believed in my talent and encouraged me to make my way! I would like to thank my brothers for showing great interest in my experiments and always being a great audience. We had a lot of fun together!

In addition to my scientific supervisor, the greatest thanks go to my family, my beloved wife **Katrin** and my dear children **Magdalena** (7) and **Katharina** (10). They have proven a lot of patience, because writing my thesis beside my dedicated work as a managing director has cost a lot of spare time and demanded much renunciation. Your understanding, your support and your comfort in my "hours of despair" remain unforgettable







# CONTENTS

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1	Industrial Application of Ionic Liquids .....	5
1.2	Conventional Synthetic Routes .....	11
1.3	Advanced Synthetic Routes .....	16
<b>2</b>	<b>OBJECTIVES.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>RESULTS.....</b>	<b>21</b>
3.1	Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®) .....	21
3.1.1	General aspects of the CBILS®-synthesis route .....	21
3.1.2	Removal of 2-carboxylate byproducts by hydrolysis.....	28
3.1.3	Lewis catalysis.....	29
3.1.4	Screening of substrates and thermodynamic analysis .....	32
3.1.4.1	Thermodynamic Background .....	33
3.1.4.2	Vapor Pressures and Thermodynamics of Vaporization.....	35
3.1.4.3	Analysis of Thermodynamic Functions and Equilibrium Constants.....	35
3.1.4.3.1	<i>Linear and Branched Aliphatic Alkyl Carbonates.</i>	35
3.1.4.3.2	<i>Cyclic Aliphatic Alkyl Carbonates.</i>	37
3.1.4.3.3	<i>Aromatic Alkyl Carbonates and Unsaturated Aliphatic Alkyl-Carbonates</i>	38
3.1.4.3.4	<i>Amines and Alkyl-Sulfides</i>	39
3.1.4.3.5	<i>Gas-Phase Enthalpies of Formation of diverse Alkyl Carbonates</i>	40
3.1.5	Development of Continuous Flow Method for Ultra-Pure Ionic Liquids.....	42
3.1.6	CBILS® Versus State of the Art and 12 Principles of Green Chemistry .....	49
3.3	Applications of CBILS®.....	50
3.3.1	Chemisorption of CO <sub>2</sub> in 1,3-Dialkylimidazolium Acetates.....	50
3.3.2	Measurement of fundamental thermochemical ionic liquid data .....	52
3.3.3	The “ion compressor” - first commercialized engineering application .....	53
3.3.4	Novel task specific ionic liquids for heavy metal extraction .....	54
3.3.5	Desiccation of ambient air – HVAC applications .....	56
3.3.6	High performance ionic liquid hydrogen carriers .....	59
3.3.7	ILTEC®: Inherently safe cooling media for the metallurgical industry.....	67
3.4	Publications & Patents .....	71
3.4.1	Patent: Method for Producing Ionic Liquids, Ionic Solids or Mixtures Thereof ..	71
3.4.2	Patent: Method for Producing 1,3-Heteroaromatic Carbonates Devoid of 4-Carboxylate .....	103
3.4.3	Patent: Method for Reacting 1,3-Heteroaromatic 2-Carboxylates with Water .	147

3.4.4	Patent: Method for Producing Quaternary Carbonates .....	193
3.4.5	Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS®): thermodynamic analysis ...	257
3.4.6	Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS®): Development of Continuous Flow Method for Preparation of Ultra-Pure Ionic Liquids .....	279
3.4.7	Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3- Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids .....	291
3.4.8	Thermochemistry of ammonium based ionic liquids: Tetra-alkyl ammonium nitrates – Experiments and computations.....	307
3.4.9	Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data. ....	317
3.4.10	Patent: Liquid for Compressing a Gaseous Medium and Use of the Same ....	353
3.4.11	Decontamination of Heavy Metal Polluted Process Water, Waste Water and Filter Cake with High Performance .....	377
3.4.12	Patent: Liquid Sorbant, Method of Using a Liquid Sorbant and Device for Sorbing a Gas .....	389
3.4.13	Patent: Method of Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen.....	423
3.4.14	Patent: Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen .....	453
3.4.15	Patent: Ionic liquids for Cooling in High Temperature Environments.....	493
<b>4</b>	<b>INDEX.....</b>	<b>515</b>
4.1	Computations .....	515
4.1.1	Equilibrium computations.....	515
4.1.2	Solvation computations.....	515
4.2	Evaluation of CBILS® according to the 12 Principles of Green Chemistry ..	518
4.3	References .....	520
4.4	Tables.....	532
4.5	Figures.....	532
4.6	Schemes.....	533

## LIST OF ABBREVIATIONS

AAS	atomic absorption spectroscopy
Ag <sup>+</sup> Z <sup>-</sup>	silver salt with general anion Z <sup>-</sup>
AILS	aprotic ionic liquids
BASIL™	biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids (a trademark of BASF SE)
BMIM	1-butyl-3-methylimidazolium
BMPyr	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
BPyr	1-butyl-pyrrolidine
CAD	charged aerosol detector
CAGR	compound annual growth rate
CBILS®	carbonate based ionic liquid synthesis (a trademark of proionic GmbH)
CF	continuous flow
COIL	international congress on ionic liquids
Conv.	conversion
DMC	dimethylcarbonate
DMSO	dimethylsulfoxide
EI	1-ethylimidazole
EMIM	1-ethyl-3-methylimidazolium
FC	fuel cell
G2(MP2)	Gaussian-2 / second-order <i>Møller-Plesset</i> perturbation
G3(MP2)	Gaussian-3 / second-order <i>Møller-Plesset</i> perturbation
GePol	a program for the description of molecular surfaces
HF/6-31G(d)	<i>Hartree-Fock</i> geometry optimization with 6-31G(d) basis
HSAB	hard and soft acids and bases
HVAC	heating, ventilation, air condition
HZ	general Brønsted acid conjugated to anion Z <sup>-</sup>
IC	ion chromatography
IL	ionic liquid
<i>K<sub>p</sub></i>	gas-phase thermodynamic equilibrium constant
<i>K<sub>a</sub></i>	acid constant
KFC	Karl-Fisher coulometry
<i>K<sub>x</sub></i>	liquid-phase thermodynamic equilibrium constant

LDAC	liquid desiccant air conditioner
LOHC	liquid organic hydrogen carrier
MC	methylcarbonate
Me <sup>+</sup>	general metal cation
MeX <sub>3</sub>	general metal tri-halide
MeX <sub>4</sub> <sup>-</sup>	general metal tetra-halide, <i>Lewis</i> acid-base complex anion
MP2(Full)	second-order <i>Møller-Plesset</i> perturbation with inner-core electrons
MP2/cc	second-order <i>Møller-Plesset</i> perturbation with coupled cluster
Na <sup>+</sup> Z <sup>-</sup>	sodium salt with general anion Z <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Z <sup>-</sup>	ammonium salt with general anion Z <sup>-</sup>
Nu	nucleophile
OAc	acetate
$P_{i,0}$	absolute vapor pressure of compound i
$P_T$	vapor pressure at $T$ Kelvin
$P_{\max}$	maximum pressure
PILS	protic ionic liquids
pKa	- log $K_a$
ppm	parts per million
PTFE	polytetrafluorethylene
PEEK	polyetheretherketon
R	ideal gas constant = 8,314459 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
R&D	research and development
R'OH	alcohol with the rest R'
R <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	carbonic acid dialkyl ester with the rest R
SN <sub>1</sub>	nucleophilic substitution, 1 <sup>st</sup> order
SN <sub>2</sub>	nucleophilic substitution, 2 <sup>nd</sup> order
STY	space-time yield
$T$	temperature in Kelvin
$t$	time
TOMA	trioctylmethylammonium
TOMATS	trioctylmethylammonium thiosalicylate
TSIL	task specific ionic liquid
UFF	universal force field
VdW	<i>Van der Waals</i> interactions

$X^-$	general halide or alkylsulfate anion
$x_i$	mole fraction of compound i
$Z^-$	general anion
$C_{p,m}^\circ$	isobaric molar heat capacity
$\Delta_r H_m^\circ$	standard molar reaction enthalpy
$\Delta_i^g H_m^\circ$	standard molar enthalpy of vaporization
$\Delta_f H_m^\circ$	standard molar enthalpy of formation
$\Delta_{sol} H_m^\circ$	standard molar enthalpy of solution
$\Delta_r G_m^\circ$	standard molar free reaction energy
$\Delta_r S_m^\circ$	standard molar reaction entropy
$\alpha$	<i>Kamlet-Taft</i> hydrogen-bonding donor ability parameter
$\beta$	<i>Kamlet-Taft</i> hydrogen-bonding acceptor ability parameter
$\varepsilon$	dielectric constant
$\lambda$	Wavelength in nm
$\pi^*$	<i>Kamlet-Taft</i> polarizability parameter
%RH	percent relative humidity



# 1 Introduction



The application of high temperature molten salts in ancient China dates back to the 2<sup>nd</sup> century B.C. and is even evident for the *Shang Dynasty* (16<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup> century B.C.). These molten salts, based on alkali nitrates and chromates, were used for the surface modification of bronze weapons in order to make them harder and corrosion protected (1). It was *Li Shizhen* 李時珍 (1518 - 1593) - one of the greatest Chinese doctors, polymaths, scientists, herbalists and acupuncturists in history – who described melts of *salt peter* and their use in detail in *Běncāo Gāngmù* 本草綱目, the world's first pharmacopoeia, which is the most important historical source of Traditional Chinese Medicine (2) (3). In the modern world the use of molten salts has a tradition for more than two centuries (4) and generations of chemists and engineers have developed such prominent industrial processes as cleaning, descaling, enamel, pickling, quenching, tempering, annealing, carburizing, boriding and nitriding of steel and other metal alloys, use as fluxes for brazing and soldering, slag processing, electro-winning of alkali-, earth-alkali or rare earth metals such as aluminum from cryolite (*Hall-Héroult* process) and sodium from molten sodium-calcium-barium chlorides (*Downs* process), use as heat transfer and storage media e.g. in solar-thermal power stations, use as pyrolysis and incineration medium, scrubbing of stack gases, gasification and desulfurization of coal, use as electrolytes in thermal batteries and fuel cells, use in nuclear reactors as coolant, fuel, breeder blanket and metal recovery of spent nuclear fuel, use as catalytic or non-catalytic media in a wide range of chemical reactions, e.g. as supported catalyst in the production of sulfuric acid or chlorination of hydrocarbons (e.g. vinylchloride), as oxidizing agent in the refining of lead metal (*Harris* process), in the so called *liquid curing medium* (LCM) vulcanization for rubber production, in the production of nylon-66 and so on and on (5) (6) (7) (8).

Since some fifteen to twenty years a new class of molten salts has gathered remarkable attraction to innovators worldwide and induced an astonishing renaissance of these molten salt fluids:

## Ionic Liquids

Ionic liquids are defined as molten salts with a melting temperature of 100°C or lower (9) in the liquid state, a large number of them being even liquid at room temperature and then being called "room temperature molten salts". Compared to conventional molten salts they show some characteristic differences as presented in Table 1.

"Molten Salts"	"Ionic liquids"
High melting points (~200 °C to ~1500 °C)	Melting point ≤ 100 °C down to ~ -60 °C
Aggressive chemical reactivity, high corrosion	Mild chemical reactivity, low corrosion
Considerable vapor pressure	Virtually no vapor pressure
Inorganic cations and anions	Organic cations, inorganic or organic anions
Strongly coordinating ions	In general weakly coordinating ions

Table 1: Comparison of "molten salts" and "ionic liquids"

In the year 1888 *Gabriel* and *Weiner* published the organic salt ethanolammonium nitrate ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ ) with a melting point of 52-55 °C (10). In 1914 the field of true room temperature ionic liquids started off with the fateful discovery of ethylammonium nitrate ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ ) - having a melting point of only 12 °C - by *Paul Walden* (11). It should last 20 years, until ionic liquids appear again as "cellulose solution" in an US patent from 1934 (12), using molten quaternary halide salts of nitrogen bases, such as benzylpyridinium chloride, in order to dissolve cellulose, activate it and etherify or esterify it; this patent marks the first attempt of using ionic liquids for industrial applications. In 1948 another application was patented (13) (14) (15): Room temperature molten mixtures of 1-ethylpyridinium bromide and  $\text{AlCl}_3$  were used for the electrodeposition of aluminum. The term "ionic liquids" was created by *John Bockris* and appeared in 1955 for the first time in literature (16). After a quiet period of more than 20 years *Osteryoung et al.* and *Bernard Gilbert* picked up haloaluminate ionic liquids in 1975 again and could eliminate technical problems arising from the use of bromide by substitution of 1-ethylpyridinium bromide against 1-butylpyridinium chloride (17) (18). These chloro-aluminate based room temperature ionic liquids were not water and air stable, but attracted the *US Air Force* for applications as battery electrolytes (19). In the following years *Hussey*, *Wilkes* and *King* masterminded the development of cations being more stable against electrochemical reduction and found in the 1,3-dialkylimidazolium structure the "mother of all ionic liquid cations". Their 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride /  $\text{AlCl}_3$  system was a breakthrough and the starting point of the modern ionic liquid era in 1982 (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26). Until today the group of low melting, low viscous and highly stable 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids represents still the vast majority of all ionic liquids.

In 1992 *Wilkes and Zaworotko* (27) together with *Cooper and O'Sullivan* (28) reported a new group of air and water stable ionic liquids based on 1,3-dialkylimidazolium acetate, nitrate, tetrafluoroborate, methansulfonate and triflate. These ionic liquids - showing low melting points and low viscosity - could be handled easily outside an inert gas glovebox and were the starting point of the second generation of ionic liquids, available to the broad public and pushing the development of the whole field strongly. In 1998 *Jim Davis* and others introduced a third generation of highly functionalized ionic liquids – so called "task specific ionic liquids (TSIL)" (29). Compared to conventional, molecular solvents the properties of ionic liquids could be fairly good designed by then, leading to the name



“designer solvents” (30). The world’s first industrial application of ionic liquids was announced in 2002 by *BASF*, the so called BASIL™-Process<sup>1</sup> (31): 1-methylimidazole is used as scavenger for chemical reactions producing HCl-gas, forming liquid and easy to separate 1-methylimidazolium chloride instead of solids produced in conventional setups. However – *Eastman Chemical Company* had been operating an industrial process for the isomerization of 3,4-epoxybut-1-ene to 2,5-dihydrofuran already since 1996 with an annual capacity of 1400 metric tons, using a tetraalkylphosphonium iodide based ionic liquid as a solvent, but didn’t claim it to the public until the year 2005 (32) (33) (34). 2005 was the year of the world’s first international ionic liquid conference “COIL1”, held in Salzburg, Austria (35). In 2006 the world’s first engineering application of ionic liquids was announced to the public by Linde AG and proionic GmbH, the so called “ion compressor” (36) (37) (38): This compressor uses ionic liquid pistons to compress hydrogen gas up to 1000 bar in order to fill fuel cell electro vehicles and is the state of the art technology; around 90% of all 750bar FC-vehicle hydrogen compressors use this technology nowadays (39). In 2013 IBM publishes the invention of a new, silicon free non-volatile “atom level” memory and logic chip, based on vanadium oxides and ionic liquids, which consumes incredibly less energy compared to conventional silicon based chips (40) (41).

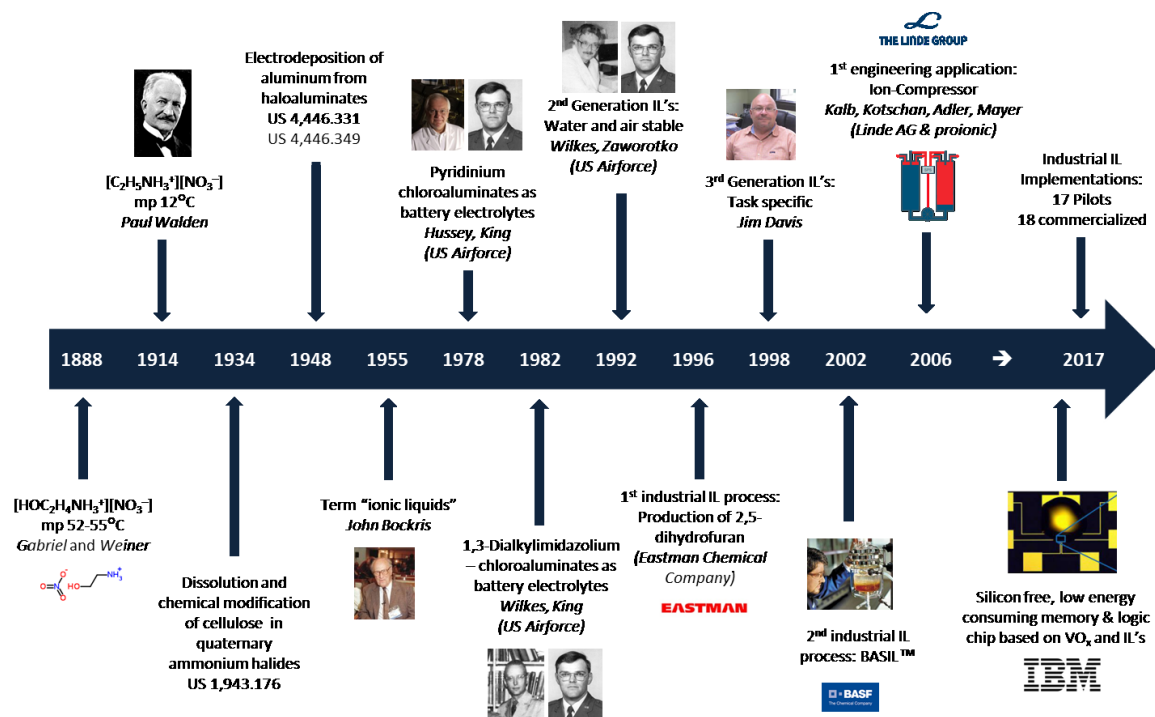


Figure 1: History of Ionic Liquids

<sup>1</sup> “Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids”

## What makes ionic liquids so attractive?

Hundreds of review papers and dozens of books have been published describing the amazing physical and chemical properties of ionic liquids, see e.g. (42) (43) (44) (45) (46) (9) (47) (48) (49). The most outstanding properties of ionic liquids are the following:

- Unusually<sup>2</sup> low melting points ( $\leq 100$  °C to  $-60$  °C and below) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56)
- Virtually no measurable vapor pressure at ambient temperatures<sup>3</sup>, no pollution via gas phase (57) (58)
- No boiling point<sup>3</sup>
- Nonflammable (below in general very high thermal decomposition point)
- Excellent thermal long term stability up to  $350$  °C
- Very large *liquidus* range<sup>4</sup> up to  $400$  °C
- Unusual solvation properties, e.g. amphiphilicity (59)
- Nanostructural organization: Segregated cages, polar and unpolar domains (60)
- Frequently catalytic performance or support (activating solvent, metal catalysts, enzymes) (61) (62)
- Small friction coefficients, good lubrication properties (63)
- High viscosity index (DIN 2909) and high tribological shear stability concurrently
- Electrical conductivity (typically  $100 - 10000$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  at  $20$  °C)
- Bactericide to bacteriostatic properties, no biofouling (64) (65)
- Tuneable properties by structure variation of cation, anion and by changing their combination: Approximately  $10^{18}$  possible combinations of structures<sup>5</sup>, “designer solvents” (66)

Looking at this list of ionic liquid properties it is clear, that these substances are rather *new materials* than just another group of unusual solvents. This fact was perfectly brought to the point by *Tom Welton*, one of the leading scientists in the field of ionic liquids, stating that ionic liquids are “rather ‘runny solids’ than liquids” (67). These new, entirely ionic materials connect typical properties of liquids and solids to each other, which will enable numerous industrial applications and generate radical technical innovations (68). As we will show in the following chapter, ionic liquids are on the way to become a new cross section technology.

---

<sup>2</sup> Compared to conventional salts

<sup>3</sup> Except some rare cases in connection with special physicochemical mechanisms

<sup>4</sup> Effective liquid temperature range between freezing and thermal decomposition

<sup>5</sup> Compare: Conventional organic solvents only thousands of structures

## 1.1 Industrial Application of Ionic Liquids

Looking back in history of Ionic Liquids (Figure 1) the industrial application played a role as soon as 1934 (dissolution and chemical modification of cellulose) and the first large scale industrial application was implemented by *Eastman Chemical Company* twenty years ago. The unusual properties triggered the imagination and creativity of physicists, chemists, engineers and even medical scientists from the very beginning, to invent new technologies in a large number of potential application fields:

Figure 2 on page 6 and 7 shows a mind map of ionic liquid applications which are under development, in a pilot stage or already commercialized (69). As can be seen, these applications cover a large number of diverse technical fields and even megatrends like mobility, health and green economy.

Company	Process	IL is ...	Scale
BASF	Chlorination (nucleophilic HCl)	Activating Solvent	Pilot
BP	Aromatics alkylation	Activating Solvent	Pilot
IFP	Olefin dimerization (Difasol process)	Activating Solvent	Pilot
BASF	Acid Scavenging (BASIL™)	Auxiliary	Commercial
BASF	Azeotrope cleavage	Auxiliary	Pilot
Chevron Philips	Olefin oligomerization	Catalyst	Pilot
Eastman	Rearrangement (epoxybutene)	Catalyst	Commercial
Petro China	Alkylation ("Ionicylation")	Catalyst	Commercial
Shell JV China	Alkylation	Catalyst	Commercial
Eli Lilly	Ether cleavage	Catalyst & Reagent	Pilot
Proionic / Munters	Open sorption air condition	Dessicant	Pilot
BASF	Aluminum plating	Electrolyte	Pilot
Evonik	Lithium ion batteries (Creavis)	Electrolyte	Pilot
Fluidic Energy	Zink-Air battery	Electrolyte	Commercial
G24i	Dye sensitized solar cell	Electrolyte	Commercial
G2E	Dye sensitized solar cell (energy glass)	Electrolyte	Pilot
Novasina	Gas sensor	Electrolyte	Commercial
Panasonic	Supercapacitor	Electrolyte	Commercial
Pionics	Lithium ion battery	Electrolyte	Commercial
Scionix	Chromium plating	Electrolyte	Pilot
BASF	Extractive distillation	Extractant	Pilot
Proionic	Carbonate based IL synthesis (CBILS®)	Intermediate	Commercial
Linde (proionic)	Gas compression	Operating Fluid	Commercial
Proionic / Mettop	High temperature cooling	Operating Fluid	Commercial
BASF	Antistatic polymers	Performance Additive	Commercial
Evonik	Paint additive (Compatibilizer)	Performance Additive	Commercial
IoLiTec / Wandres	Cleaning fluid	Performance Additive	Commercial
Klüber Lubrication	Wind turbine lubrication	Performance Additive	Pilot
Petronas	Mercury removal from natural gas	Reagent	Commercial
Air Products	Storage of hazardous gases	Solvent	Commercial
Arkema	Fluorination	Solvent	Pilot
BASF	Cellulose reshaping	Solvent	Pilot
Central Glass Co.	Coupling reaction (pharma intermediates)	Solvent	Commercial
Evonik	Hydrosilylation	Solvent	Pilot

Table 2: Implemented Ionic Liquid Applications 2016

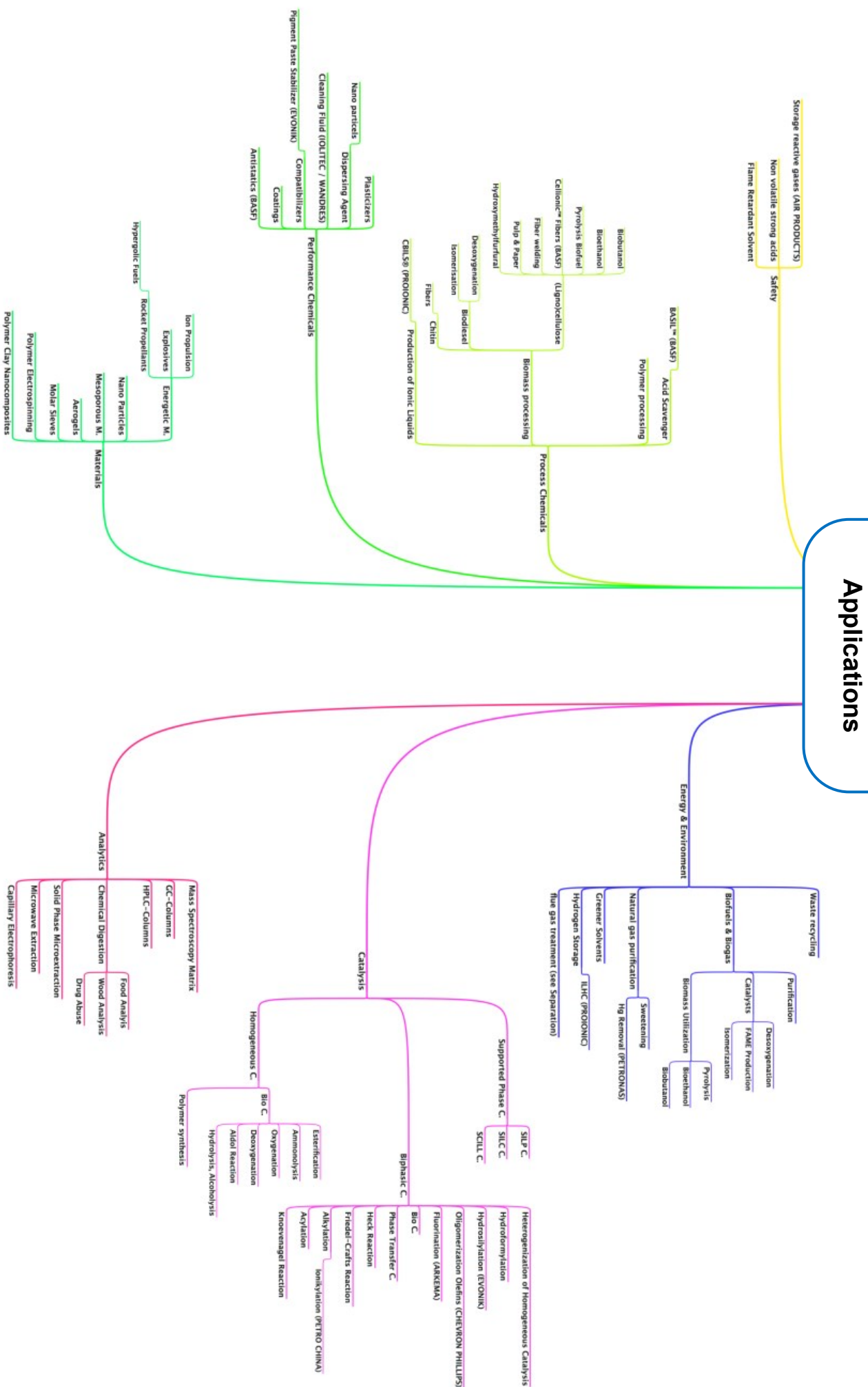


Figure 2: Ionic Liquid Applications

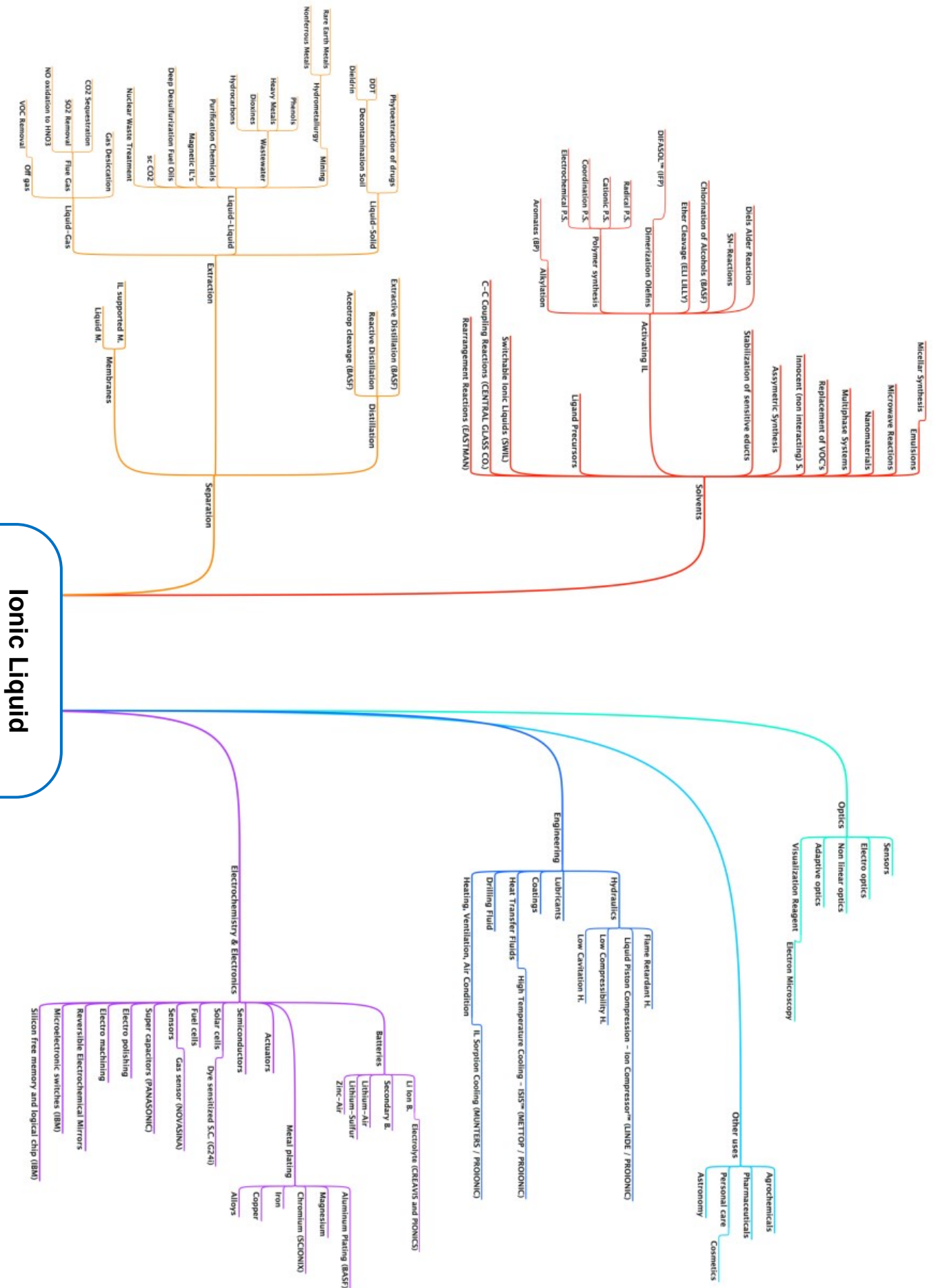


Table 2 lists implemented ionic liquid applications based on numerous open sources (69) (70) (71). Figure 2 and

Table 2 prove ionic liquids to be *cross sectional* over a continuously growing number of diverse technical fields (72).

However, in the last decade no industrial mass application of ionic liquids appeared on the market so far, despite the enthusiastic expectations and the cross sectional applicability. How can this be explained? Answers to this question might be found by looking on other technologies which have already entered the mass markets:

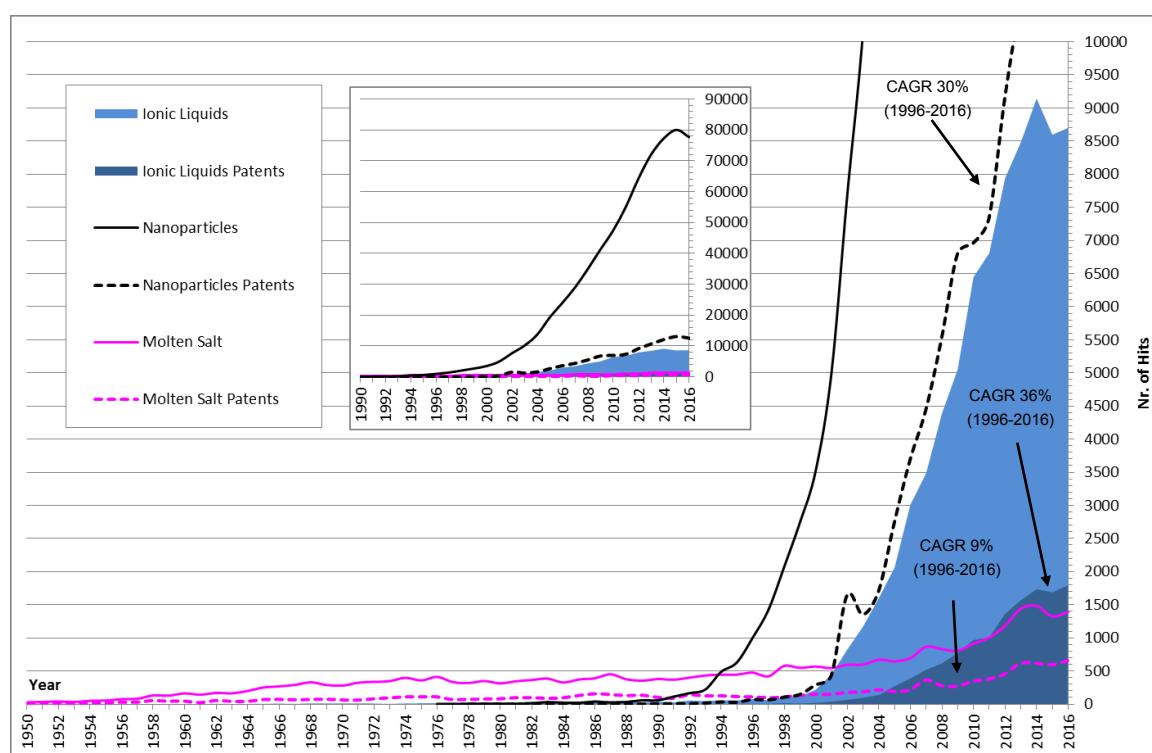


Figure 3: Number of publications and patents (non-cumulative) found in SciFinder™ database, for term "ionic liquids" vs. other products ("concept" search).

Figure 3 shows the results of a SciFinder™ search<sup>6</sup> for terms "ionic liquids", "ionic liquids" limited to patents versus analogue searches for other products "molten salts" and "nanoparticles". The search hits are drawn non-cumulative in their chronological order. The term "molten salts" shows a more or less constant and slow growth of publications and patents over the years and an initialization period of approx. 25 years between a significant increase of the number of publications and the increase of patents. The "compound annual growth rate" (CAGR) of patent applications between 1996 and 2016

<sup>6</sup> Chemical Abstracts Service SciFinder™ (<http://scifinder.cas.org>) is the world's largest chemical-technical-medical database with hundreds of millions available datasets, publications and patents.



is in the range of 9 %. Looking on the curves for “Nanoparticles” and “Ionic liquids”, a completely different picture can be observed: The growths show a lift-off with exponential annual growth rates between 30 % for “nanoparticle patents” and 36 % for “ionic liquid patents” and initialization periods are significantly shorter with only some years. This exponential curve shape depicts the fast development of a multitude of application fields for both technologies and is typical for the initial growth of cross section technologies. Compounds annual growth rates of patent applications show strong positive correlation with the growth of private R&D funding, venture capital and – most important – with market growth of the respective markets itself; they are one of the key indicators used by analysts in stock exchanges or by governments to forecast market trends (73) (74). This finding is plausible, as patents are a measure of the ability to transfer scientific results into applied technology, as development of applied technologies produces a high level of IP rights and as patents are an almost mandatory requirement for the economic exploitation of applied technologies.

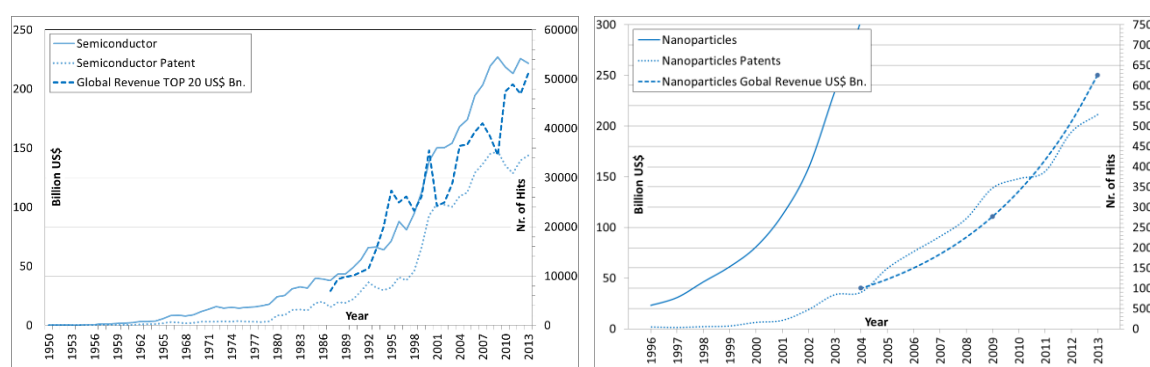


Figure 4: Number of publications and patents (non-cumulative) found in SciFinder™ database, using a.) search term "semiconductor" and "semiconductor patents" versus annual global semiconductor revenue of the top 20 companies (75) and b.) using search term "nanoparticles" and "nanoparticles patents" versus annual global nanoparticle revenue (76).

Figure 4a and 4b illustrate this strong correlation between annual growth rates of patent applications and global revenue on the examples of the technologies “semiconductor” and “nanoparticle”: The respective curves are roughly almost congruent to each other and show a strong correlation. The same is true for other high tech products e.g. “Teflon” (77) or “Laser” (78). A recent market study published by *Helmut Kaiser Consultancy* (79) expects the accessible global annual ionic liquid market to rise from 300 million US\$ in 2012 to 3.4 billion US\$ in 2020, which represents a CAGR of 35 % and is very close to the CAGR shown in Figure 3.

Another very recent market survey published by the renowned market growth perspective leader *Frost & Sullivan* expects the accessible ionic liquid market to rise from 1.3 billion US\$ in 2015 to 2.8 billion US\$ in 2020, with a CAGR of 16.3 % (80). However, these very encouraging numbers are in obvious discordance to market surveys published by e.g. *Grand View Research* (81) and *Markets and Markets* (82), which

forecast the global ionic liquid market to be 62.3 million US\$ in 2025 (CAGR 10%) and 39.6 million US\$ in 2021 (CAGR 9.2%).

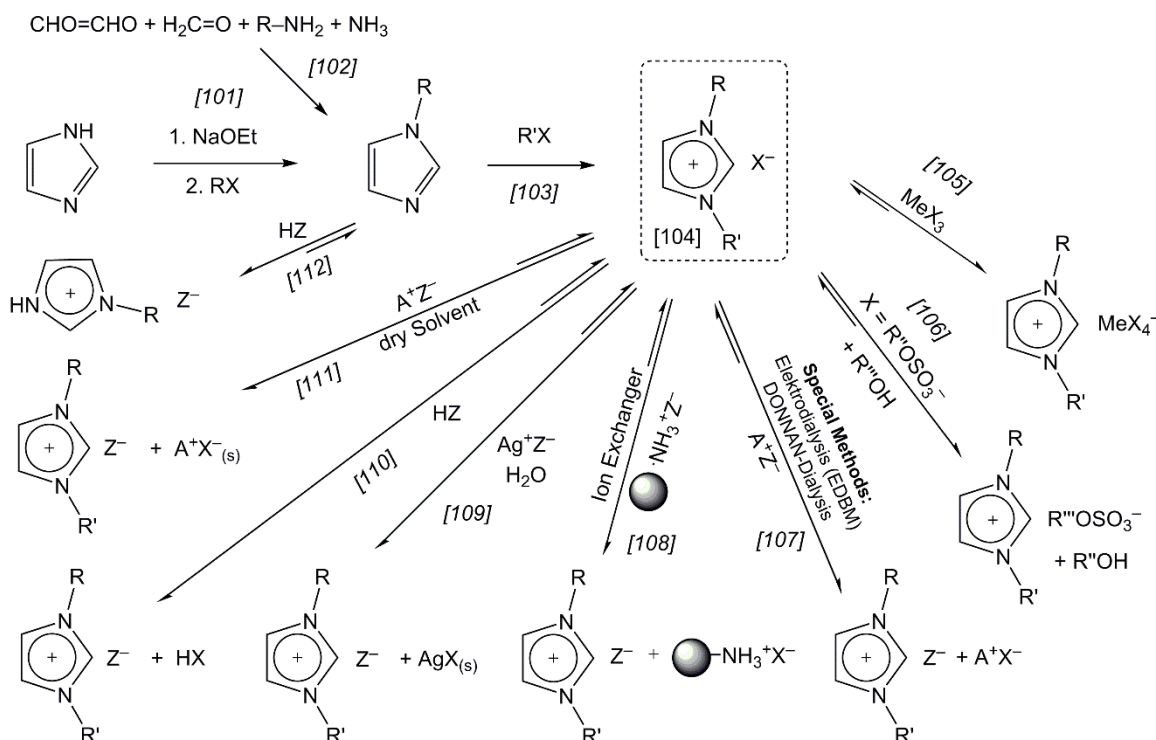
How can this big deviation be explained? Looking closer on the methodologies used by *Helmut Kaiser* and *Frost & Sullivan*, numbers are based on the accessible volume for existing ionic liquid technologies, estimated by 1-2 % penetration of the according global application markets, whereas *Grand View Research* and *Markets and Markets* use the actually sold global ionic liquid volume, based on data delivered by ionic liquid manufactures and suppliers, which correlates to a more realistic annual global volume of several 100 tons in 2017. Analyzing these numbers it can be stated, that **the currently accessed ionic liquid market represents only 1-2 % of the accessible volume**. This finding reflects the still underdeveloped commercialization strategy of ionic liquids, which is based on a number of commercialization barriers to be overcome in the future, addressed by the author in a recent opening plenary lecture at EUCHEM 2016 (83).

However, the strong and steady growth of thousands of cross-sectional ionic liquid patent applications and grants indicates, that ionic liquids will pass the frontier between scientific results and implemented technologies, between ambitious developments and mass applications within the next 10 years without any doubt, resulting in the value-creation of an annual multibillion US\$ market.



## 1.2 Conventional Synthetic Routes

A large number of diverse synthetic reactions are known in literature for preparation of ionic liquids or related structures, like ionic detergents, quaternary ammonium salts, phase transfer catalysts; Scheme 1 shows the most important synthetic routes on the prominent example of 1,3-dialkylimidazolium based ionic liquids:



Scheme 1: Conventional ionic liquid synthetic routes on the prominent example of 1,3-dialkylimidazolium based ionic liquids.

Starting material for all kinds of *aprotic* ionic liquids (“AILS”) based on 1,3-dialkylimidazolium cations, is an N-alkylimidazole, which can be prepared via deprotonation of 1*H*-imidazole by e.g. sodium ethoxide, followed by alkylation with an alkyl- or aryl-halide RX in reaction [101] (84). Alternatively, the N-alkylimidazole ring can be built up directly from glyoxal, formaldehyde, ammonia and a primary amine R-NH<sub>2</sub> in reaction [102], known as *Radziszewski* reaction (85), further developed by *Weidenhagen* (86) (87) and *Arduengo* (88) (89). The synthesis of *protic* ionic liquids (“PILS”) is straightforward by reacting a base – e.g. an N-alkylimidazole – with a Brønsted-acid HZ conjugated to the desired anion Z<sup>-</sup> in an acid-base neutralization [112] (90). This simple acid-base preparation method for ionic liquids is the oldest known (10) (11).

However, the ionic species formed (1-alkyl-3*H*-imidazolium<sup>+</sup> Z<sup>-</sup>) are in an equilibrium with their neutral starting materials and the proton transfer from the Brønsted-acid HZ to the base N-alkylimidazole is always less than 100%. *MacFarlane* and *Seddon* (91) recently proposed, that a protic ionic liquid containing equal or less than 1 %w of neutral species can be called a true ionic liquid, showing all typical properties of an ionic liquid, and that protic ionic liquids with more than 1 %w of neutral species have to be understood as a

protic ionic liquids with more than 1 %w of neutral species have to be understood as a mixture of an ionic liquid and neutral molecules. To provide an estimate the difference of the aqueous  $pK_a$  values of a Brønsted-acid and base  $\Delta pK_a = pK_{a(\text{base})} - pK_{a(\text{acid})}$  was investigated as a measure of proton transfer by using so-called *Walden plots*: For  $\Delta pK_a$  values  $\geq 8$  the *Walden plot* of the subsequently formed protic ionic liquids showed nearly ideal ionic behavior, indicating an almost quantitative proton transfer between acid and base (92) (93).

The vast majority of the ionic liquids described in literature and patents are *aprotic* ionic liquids (“AILS”) (90). Their synthesis typically incorporates a quaternary intermediate, which is generated by the alkylation or arylation of tertiary amines, phosphines, secondary sulfides or pyridine, pyrazole, N-alkylimidazole, N-alkylmorpholine, N-alkylpyrrolidine, N-alkylpiperidine and other possible nitrogen-containing bases.

Coming back to the prominent example of 1,3-dialkylimidazolium based ionic liquids described in Scheme 1, an N-alkylimidazole is alkylated according to reaction [103] to the 1,3-dialkylimidazolium salt [104]. Industrially feasible alkylation reagents are mainly the well-known haloalkanes, such as 1-chlorobutane, 1-chloroethane, 1-bromoethane or methyl-iodide and dialkylsulfates, e.g. dimethyl or diethylsulfate; therefore compound [104] is typically a 1,3-dialkylimidazolium halide or alkylsulfate. Although these alkylating agents are reactive and quickly form the desired product, they are - like all strong alkylating reagents - toxic, carcinogenic or potentially carcinogenic and - in the case of the haloalkanes - also hazardous for the atmosphere (stratospheric ozone). Compound [104] might be already the final product in special cases, but generally is an intermediate containing the desired cation but the undesired anion  $X^-$ . There are several routes to exchange the anion  $X^-$  with the desired anion  $Z^-$  or to transform it to the desired anion according to the following procedures:

**If  $X^-$  is a halide** in compound [104], it can directly be reacted with a Lewis acidic metal salt e.g.  $MeX_3$  to form the complex anion  $MeX_4^-$ . The almost archetypical class of chloroaluminate based imidazolium ionic liquids were synthesized from e.g. 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and aluminum-(III)-chloride according to this reaction to deliver 1-ethyl-3-methylimidazolium  $[Al(Cl)_4]^-$  (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26). The first magnetic ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium  $[Fe(Cl)_4]^-$  was also obtained by reacting 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and iron-(III)-chloride accordingly (94).

**If  $X^-$  is an alkylsulfate** in compound [104], it will be a methyl- or ethylsulfate due to the availability of cheap dimethyl- and diethylsulfate as alkylating agent used in reaction [103] at industrial scale. Ionic liquids with these anions are quite cheap, are available at ton-scale (e.g. “Basionics™ LQ01” and “Basionics™ FS01” of BASF SE) and show a number of interesting properties for applications as e.g. engineering ionic

liquids (95) (96); however, besides the severe safety concerns in production of ionic liquids with extremely reactive and highly carcinogenic dimethyl- or diethylsulfate and the resulting need to remove any traces of these hazardous starting materials from the final ionic liquids down to a low ppm level, the main disadvantage is the limited hydrolytic stability of these anions, forming sulfuric acid and methanol or ethanol in reaction with water even at room temperature (97). Higher homologues of alkylsulfates, like e.g. octylsulfate, are more stable towards hydrolysis and show even better engineering properties (98). They can be produced by transesterification of methyl- or ethylsulfate with higher alcohols, e.g. 1-octanole, to form e.g. octylsulfate and methanol or ethanol, which is removed by distillation during the course of the reaction (see [106]). However, this procedure needs water free conditions or else the methyl- or ethylsulfate anions could be hydrolyzed, forming corrosive  $\text{HSO}_4^-$ . Furthermore an acid catalyst e.g. methanesulfonic acid is needed, which remains in the product and cannot be removed by distillation due to strong hydrogen-bond interactions, but the acidic conditions catalyse the hydrolysis of alkyl-sulfates in the presence of water. Furthermore an excess of 1.5 to 3 molar equivalents of the higher alcohol has to be used, since it is distilled off together with the formed methanol or ethanol during the transesterification (97). Neutralization of the acid catalyst and eventually formed  $\text{HSO}_4^-$  by e.g. sodium hydroxide or a tertiary amine will lead to significantly increased water levels in the product and to formation of slowly precipitating salts in the first case or to formation of a protic trialkylammonium salt with low thermal stability as a side product in the second case (99).

**Ion exchange reactions for preparation of ionic liquids:** Ion exchange of  $\text{X}^-$  with the desired anion  $\text{Z}^-$  is one of the most effective methods for synthesis of a broad variety of ILs. Using an inorganic  $\text{Z}^-$  salt (e.g.  $\text{Na}^+\text{Z}^-$ ) the ion exchange can be performed directly by *electrodialysis with bipolar membranes* (see reaction [107]) (100). This pathway is limited to aqueous systems, so the intermediate [104] should preferably be a halide, since alkylsulfates are not fully stable against hydrolysis. The performance of the ion exchange is directly connected with the consumption of electrical power, high qualities lead to high consumptions; however, even at high electrical power the residual amount of the halide  $\text{X}^-$  in the final product will be in the range of several 100 ppm to several 1000 ppm, subsequently causing corrosion issues in applications. The industrial feasibility of reaction [107] is limited due to high energy costs and insufficient product quality.

Another practical method according to reaction [108] is the exchange of  $\text{X}^-$  against  $\text{Z}^-$  using classical anion exchange resins from the well-known product families Amberlite®, Duolite®, Dowex®, Sephadex®, Lewatit® and others (101). The anion exchange resin is converted to its  $\text{Z}^-$  form by exhaustive rinsing with an aqueous solution of an inorganic  $\text{Z}^-$  salt (e.g.  $\text{Na}^+\text{Z}^-$ ), the aqueous solution of the compound [104] is then passed through the anion exchange column to result in an aqueous solution of the desired salt

1,3-dialkylimidazolium  $Z^-$ . However, a number of significant disadvantages have to be taken into account: First of all, this method is limited to aqueous systems with a possible admixture of about 10 % of organic solvents like methanol, acetonitrile or THF. Both, the intermediate [104] and the resulting product 1,3-dialkylimidazolium  $Z^-$  should therefore be hydrophilic to be fully solvated and prevent hydrophobic interactions with the resin. With increasing anion size of  $Z^-$ , the ability to diffuse into the ion exchanger pores will decrease and the efficiency of the resin will consequently be lost. Using the more expensive macro porous resins could compensate this lost up to a certain degree. However, the most significant restrictions of reaction [108] from an industrial perspective are due to a) limited operational capacity of ion exchange resins, which is in the range of 0.5 – 0.75 molar equivalent per liter of wet resin (101), b) the need for large volumes of dilute rinsing solutions, containing at least one molar equivalent of waste (e.g.  $Na^+Z^-$ ) and c) the quite high price for the ion exchanger resin.

Silver halides are known to be very insoluble in aqueous solution; if compound [104] is a 1,3-dialkylimidazolium halide salt, it therefore can be reacted with  $Ag^+Z^-$  to yield insoluble  $Ag^+X^-$  precipitate and the desired imidazolium  $Z^-$  salt according to reaction [109]. This form of metathesis reaction works with hydrophilic or even strongly coordinating anions  $Z^-$  (e.g. acetate, lactate, hydroxide) and it is known for many decades (9). Nevertheless, it is applicable only if the solubility of  $Ag^+X^-$  is at least three orders of magnitude lower than that of  $Ag^+Z^-$  to reach an acceptable chemical equilibrium and if the precipitate  $Ag^+X^-$  is crystalline and can be filtered off with tolerable efforts. The resulting IL unavoidably will contain traces of silver, which is not acceptable for certain applications, using e.g. transition metal catalysts, enzymes or living cell cultures. Beside this problem, the high price for silver salts is limiting the potential application of this synthetic route to only a few niche products from an industrial point of view.

Another variation of anion exchange is the reaction of the ionic intermediate [104] with a Brønsted acid HZ according to [110]. In this case, the acid HZ has to be stronger than the acid HX, which is generated from compound [104] by protonation of the anion. To reach a satisfying equilibrium of  $\geq 99\%$ ,  $\Delta pK_a = pK_{a(HX)} - pK_{a(HZ)}$  should be  $\geq 2$ . For industrial applicability the anions of [104] will be halides or alkylsulfates, as described earlier. The  $pK_a$  values of the conjugated acids in aqueous solution are -7 (HCl), -9 (HBr), -10 (HI) and -10 (MeSO<sub>4</sub>H and EtSO<sub>4</sub>H) (102). It is obvious, that this kind of anion exchange is only applicable in rare cases, e.g. treating a chloride intermediate of compound [104] with hydrogen iodide or HClO<sub>4</sub> ( $pK_a = -10$ ) to obtain iodide or perchlorate salts. Even in these cases it is difficult to remove the liberated HCl by evaporation, since ionic liquids are known to form strong hydrogen bonds to the protic hydrogen atoms, which even can result in new anion species comprised out of two or more anions sharing one or more hydrogen atoms ("oligomeric anions", see 3.4.5, page 257 and (103)).

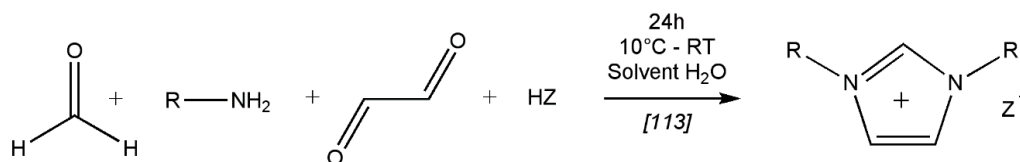
One of the most important methods in synthesis of ionic liquids is anion exchange using inorganic salts and dry organic solvents, known as **metathesis reaction** (9). In the case of intermediate [104] a simple inorganic sodium, potassium or ammonium salt (e.g.  $\text{Na}^+\text{Z}^-$ ) is added in a stoichiometric or super-stoichiometric<sup>7</sup> amount together with a dry organic solvent, e.g. acetone, acetonitrile or dichloromethane according to the reaction [111]. Typically the desired ionic liquid 1,3-dialkylimidazolium  $\text{Z}^-$  will be soluble in the dry solvent, whereas the formed inorganic salt (e.g.  $\text{Na}^+\text{X}^-$ ) precipitates out and can be filtered off. In some rare cases the reaction mixture can be homogenous in aqueous solution and the resulting ionic liquid can be extracted using a hydrophobic organic solvent, e.g. reaction of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride with  $\text{NaBF}_4$  in aqueous solution followed by extraction of the formed 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with dichloromethane and concentration *in vacuo* (104). However, even if the metathesis reaction is one of the most frequently described ion exchange procedure for ionic liquid synthesis in the literature, it does have a number of serious drawbacks especially from an industrial point of view. This procedure needs extensive drying of all reaction participants: The organic solvent, the frequently hygroscopic inorganic salt as well as the usually hygroscopic ionic liquid intermediate [104] need to be at a low ppm level of water. If the organic solvent is not dry enough, the solubility of the formed inorganic salt (e.g.  $\text{Na}^+\text{X}^-$ ) will be too high, resulting in an incomplete precipitation; in this case the level of corrosive halide or hydrolytically instable alkylsulfate delivered from [104] will exceed several 1000 – 10000 ppm. The filtration of the precipitate can also cause a lot of efforts; precipitation might be very slow, moreover, very fine or even jelly precipitates are often formed and plug filters. In many cases the metathesis reaction takes days or even weeks to be completed, especially if the reaction mixture contains the desirable low water content. The resulting ionic liquid can still contain a lot of  $\text{Na}^+\text{X}^-$ , which stays in solution or continues to precipitate even after a long time or when temperature decreases. Another problem is, that this method only works for certain combinations of intermediate [104] with the inorganic salt containing the desired anion  $\text{Z}^-$ : The reaction product e.g.  $\text{Na}^+\text{X}^-$  has to be less soluble by at least a few orders of magnitude than the starting material  $\text{Na}^+\text{Z}^-$  and the anion  $\text{Z}^-$  has to possess a higher affinity to the ionic liquids cation than  $\text{X}^-$ , in order to establish a sufficient driving force for the ion exchange reaction according to our practical experiences. Finally, the conventional ionic liquid production methods according to reactions from [106] to [111] have two additional and serious weaknesses in common: **These reactions produce one molar equivalent of side products being waste, and yields of these reactions are thermodynamically limited by the finite position of the chemical equilibrium.**

---

<sup>7</sup> In this case the added inorganic salt ( $\text{Na}^+\text{Z}^-$ ) must be soluble enough in the dry organic solvent to shift the equilibrium to the product side in the following ion exchange reaction, but the excess amount to be insoluble enough in the formed ionic liquid.

### 1.3 Advanced Synthetic Routes

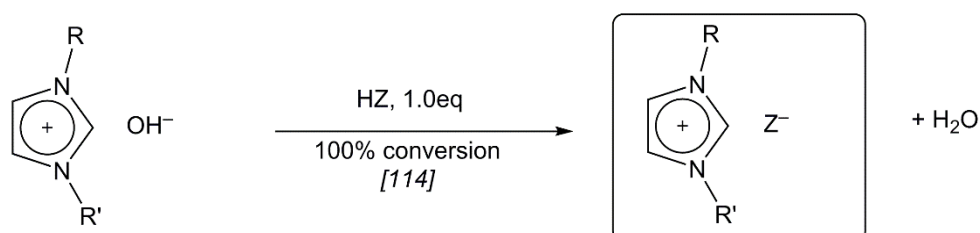
Any industrial synthetic route, which could be called “advanced”, should overcome the drawbacks mentioned in chapter 1.2 “*Conventional Synthetic Routes*” and it has to be economic, fast, safe, sustainable as well as harmless to the environment.



Scheme 2: One step synthesis of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids from the platform chemicals formaldehyde, alkylamine, glyoxal and Brønsted acid.

Scheme 2 shows a variation of the “*Radziszewski reaction*” (85) according to chemical reaction [113] given in Scheme 1: This route was patented by *Arduengo* in 1991 (88) and by *Ren* and *Koch* in 2004 (105); it works in aqueous solution under cooling, the added Brønsted-acid should have a  $\text{pK}_\text{a}$  value of 6 or less, preferably of 4 or less. This reaction starts from cheap, readily available platform chemicals with manageable toxicity, it is free of corrosive halides or hydrolytically instable intermediates, it is fast and produces no waste in theory. This reaction has been used already in the German industry at ton scale (106), and it has been proposed for a continuous microreactor process by *Stark et al.* (107). The reaction is limited to symmetrically substituted 1,3-dialkylimidazolium  $\text{Z}^-$  salts (using two different primary amines would lead to a mixture of statistically distributed symmetric and asymmetric substituted cations) and the accessible quality at industrial scale is lower compared to conventional methods due to side reactions. Reaction [113] is an interesting advanced method for a limited number of ionic liquids, but fails to be a general method.

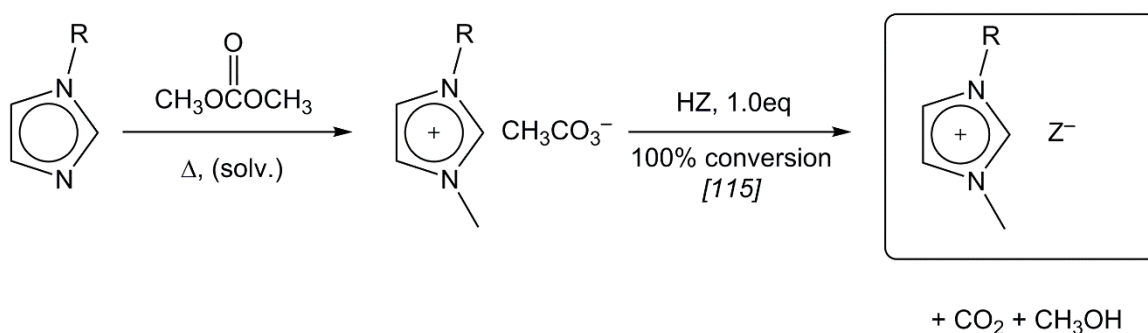
Another promising reaction is the simple neutralization of ionic liquid hydroxides (Scheme 3). Having an ionic liquid hydroxide in hand, it can be easily reacted with almost any Brønsted-acid HZ to form an ionic liquid with the desired anion  $\text{Z}^-$  and water. Suitable Brønsted-acids include - besides thousands of inorganic or organic standard compounds - amino acids, ammonium  $\text{Z}^-$  salts (forming ammonia and water) and C-H acid compounds like acetylacetone or malonic acid esters as well (108).



Scheme 3: Formation of ionic liquids by neutralization of hydroxides

Quaternary ammonium, phosphonium or imidazolium hydroxides can easily be synthesized by metathesis reaction, ion exchange or by a bipolar membrane electro-dialysis. Unfortunately, all these reactions show the same disadvantages, as it was already described in the previous chapter. It should be also mentioned, that the 1,3-dialkylimidazolium hydroxides are stable in aqueous solutions only at a concentration of ~20 %w or less at ambient conditions (109). Quaternary ammonium and phosphonium hydroxides are more stable but frequently need to be in diluted solution as well. Therefore, one of the main cost drivers is the removal of large amounts of water after the ionic liquid synthesis, resulting in final production costs of € 100 - € 200 per kg, even in a technical scale (110).

In contrast to ionic liquid hydroxides, which are only available by ion exchange reactions starting from an ionic intermediates, alkylcarbonates can be synthesized by a one-step reaction, using simple N-nucleophiles and carbonic acid dialkylesters:

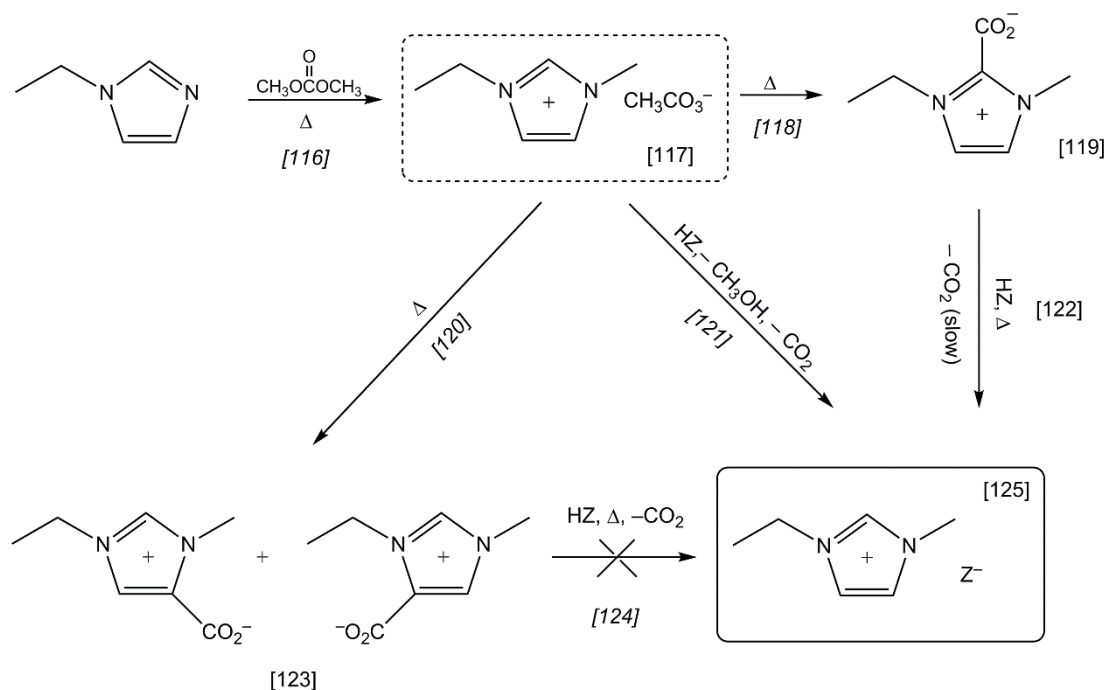


Scheme 4: Alkylation of 1-alkylimidazole with dimethylcarbonate, followed by the hydrolysis of the formed methylcarbonate by adding a Brønsted acid HZ.

Scheme 4 shows the methylation of an 1-alkylimidazole with dimethylcarbonate followed by the hydrolysis of the formed 1-alkyl-3-methylimidazolium methylcarbonate by the addition of a Brønsted-acid HZ to form the desired 1-alkyl-3-methylimidazolium Z<sup>-</sup> salt. Carbonate anions are significantly less basic and nucleophile in comparison to hydroxides. Following, they could be a very good alternative to the hydroxides, opening a new promising and apparently entirely halide free route for ILs synthesis. This type of reaction was already described by *Mori et al.* in the U.S. patent 4,892,944 in 1990 (111), but the formation of large amounts of byproducts and dark brown reaction mixtures was not described.

According to our studies, the byproducts are caused by few side reactions: Condensation reactions of the nucleophile starting materials, *Hofmann* elimination type reactions, ring opening reactions etc. (see Scheme 7). It turned out, that under experimental conditions suggested by *Mori et al.* (111), the main part of the side reaction products belongs to the carboxylates, with their total amount of 10-30 %w. Scheme 5 shows on the example of 1-ethylimidazole the methylation with dimethylcarbonate according to the reaction [116], forming the intermediate 1-ethyl-3-methylimidazolium

methylcarbonate [117], which can be reacted with a Brønsted acid HZ to the desired ionic liquid [125]. The side reaction [118] leads to a 2-carboxylate derivative of the cation [119] via a carbene intermediate (112) (details see Scheme 8). These 1,3-dialkylmethylimidazolium-2-carboxylates can be used as halide free ionic liquid precursors and they can further react with a Brønsted acid HZ to form the desired ionic liquids (113), but unfortunately this decarboxylation-protonation reaction is very slow:



Scheme 5: Formation of by-products on alkylation with dimethylcarbonate

For a feasible technical production process it will be substantial, to add exactly 1,000 equivalent of the particular Brønsted acid HZ to the ionic liquid precursor, and every under- or overdosing will result in a contaminated end product, containing pH-active, potentially corrosive residuals. Even volatile acids like e.g. acetic acid are known to form strong hydrogen bond complexes with the prepared ionic liquid and any excess cannot be removed by evaporative techniques (see 3.4.5, page 257 and (103)). Stepwise dosing of the acid and measuring the end point therefore is mandatory. A process design like this can only be controlled, when the acid-base reaction is very quick and quantitative conversion is guaranteed, like in a typical acid-base titration. Reaction [122] does not fulfill these requirements because it is much too slow. Beside these disadvantages, two other carboxylates [123] are formed in significant amounts following the protocol by *Mori et al.* (111), which cannot be removed from the final product at all. It is quite apparent, that the reaction conditions suggested by *Mori et al.* (Scheme 4) are not able to fulfill selectivity requirements for an industrial process, but they were a good starting point for further development of these type of the halide free ionic liquid synthesis.



## 2 Objectives

For a number of obvious reasons described in chapter 1, it is clear that the application of ionic liquids sooner or later will develop up to a high volume magnitude, with a global consumption of some 10.000 tons a year or even much more. To serve such an industrial market with high and consistent quality and cost effective, compliant ionic liquid operating formulations, there is **a need to develop new synthetic strategies**. These strategies should cover a broad field of ionic liquid structures and **overcome the major drawbacks of conventional technical ionic liquid synthesis** as described in chapter 1, among others:

- a. Use of toxic and carcinogenic alkylating agents, e.g. haloalkanes or dialkylsulfates (large effort to control residues in the final product).
- b. High concentration of halides in the final product causing severe corrosion problems (large effort to remove these halides).
- c. Production of one molar equivalent of waste.
- d. Use of large amounts of organic solvents in the broadly used metathesis ion exchange reaction; need to careful drying of solvents and all starting materials, causing large energy consumption.
- e. Lack of efficiency in metathesis ion exchange reaction with highly polar, coordinating anions, e.g. carboxylates.
- f. Lack of efficiency in resin based ion exchange reactions with poorly water soluble compounds.
- g. Costs of and incompatibility with ion exchange resins; poor space-time yield due to limited specific capacity of ion exchange resins.
- h. Frequently poor thermodynamical equilibrium of ion exchange reactions.

The synthetic approach of quaternising nitrogen or phosphor nucleophiles using non-hazardous dialkylesters of carbonic acid and treatment of the formed quaternary alkyl carbonates with a Brønsted acid conjugated to the desired anion as described in chapter 1.3 “*Advanced Synthetic Routes*” has the capability to overcome most of the drawbacks inherent to conventional reactions listed above. This entirely halogen free synthetic route has the potential to become a key technology for industrial ionic liquid synthesis. The approach after *Mori et al.* (111) suffers from the formation of large amounts of by- and degradation products, which can't be removed economically on industrial scale or can't be removed at all. Moreover, the formation of one molar equivalent of carbon dioxide gas and an alcohol being waste makes this approach not attractive for the industrial application. **It was the objective of this work, to develop the alkylcarbonate based quaternisation reaction - supported by quantum chemical studies - up to an industrially feasible process, scale up this process to a multi 100 kg scale, apply ionic liquid formulations in technical pilot experiments and to test their operability under industrial conditions.**

In particular the present work focused on

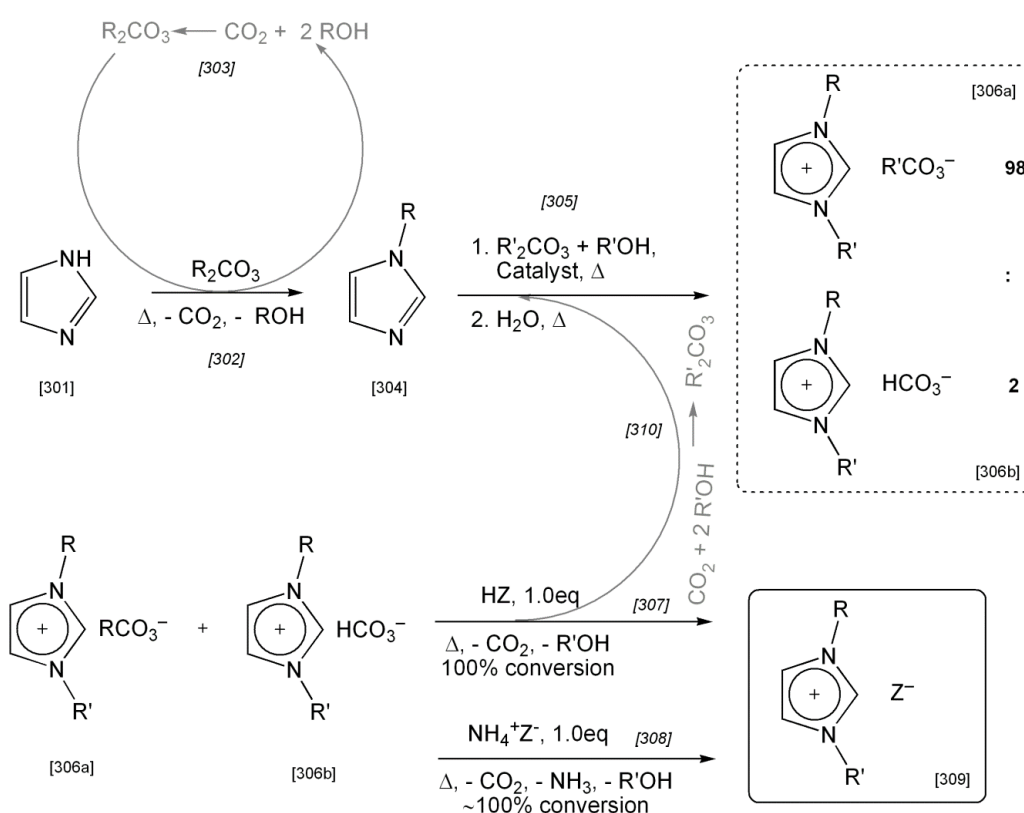
- experimental screening and selection of potential nucleophiles,
- analysis of the selected precursors and development of a quantum-chemical procedure for efficient selection of precursors for the synthesis reactions,
- elaboration of the experimental conditions,
- optimization of experimental conditions by using thermodynamic computations,
- laboratory testing of experimental procedures, identification and reduction of by- and degradation products to a level of < 1 m%,
- increase of space-time yield,
- development of a recycling strategy for utilization of the formed alcohol and the carbon dioxide gas,
- development of a safe, stable and industrially storable form of the quaternary carbonates,
- synthesis of ionic liquids by reaction of the quaternary carbonates with Brønsted acids and screening of diverse potential Brønsted acids,
- and application of ionic liquids produced by this carbonate route in technical pilot experiments as proof for their quality and operability.

As a guideline for the development of the synthetic carbonate route the *Twelve Principles of Green Chemistry* (114) have been used.

### 3 Results

#### 3.1 Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®)

As stated in the prior chapters, the synthesis via quaternary carbonate intermediates would be a very promising route for an industrial production of ionic liquids. It was not yet realized due to insufficient selectivity leading to a high content of by-products. Thus, in the focus of this study was the experimental and theoretical work for the improvement of the alkylcarbonate based ionic liquid synthesis and scaling up of the optimal process towards industrial application. Results of these efforts have been reported in four granted patents and have been published in two papers, as described in the following:



Scheme 6: Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®) Route

##### 3.1.1 General aspects of the CBILS®-synthesis route

Scheme 6 gives an overview over the complete CBILS®-Synthesis<sup>8</sup> route as described in the patents WO2005021484, WO2008052861, WO2008052863 and WO2008052860 (see Chapters 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 and 3.4.4): The starting material 1H-imidazole [301] is alkylated in reaction [302] at elevated temperatures of 100 °C to 150 °C by a carbonic acid dialkylester  $R_2CO_3$  to form an 1-alkylimidazole [304], which is the starting material of

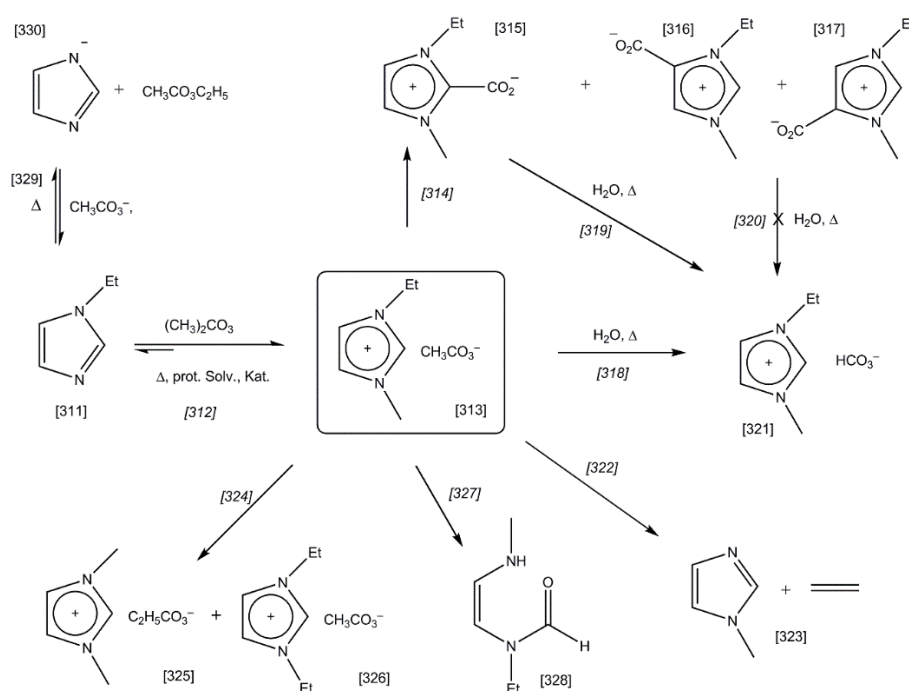
<sup>8</sup> CBILS® is a registered trademark of proionic GmbH

the following quaternisation reaction [305]. This type of alkylation can be considered as a greener alternative to classical alkylation reactions which are using toxic or carcinogenic reagents, see e.g. reactions (115), (116) and (117). Moreover, the whole CBILS®-Route is free of corrosive halogen-compounds or halides right from the start. The formed byproducts  $\text{CO}_2$  and the alcohol ROH can in principal be recycled back to the carbonic acid dialkylester  $\text{R}_2\text{CO}_3$  [303] by adding one molar equivalent of additional alcohol ROH and following catalytic, liquid phase or gas phase reactions, see e.g. (118), (119) (120) and (121). However, these possible reaction pathways are only described in literature, but are not scaled up to an industrial level yet and proof of high-volume technical and economic feasibility is still missing; but just very recently the *Austrian Institute of Technology* announced a breakthrough in direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and is just about to demonstrate this technology in a pilot project (122). This is a promising approach to realize the overall reaction sequence [302]-[303] being free of waste. Compound [304] is now acting as nucleophile in the quaternisation-hydrolysis reaction sequence [305], which is a crucial improvement in this work presented in the following:

1-alkylimidazole [304] is reacted under inert gas atmosphere with the carbonic acid dialkylester  $\text{R}'_2\text{CO}_3$  in the corresponding alcohol  $\text{R}'\text{OH}$  used as solvent at typical temperatures between 100 °C and 150 °C. The reaction is performed in an autoclave under optional use of a Lewis-acid catalyst in this first reaction step in order to obtain the desired 1,3-dialkylimidazolium alkylcarbonate [306a]. The by-product 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylate formed at typical concentrations of 2 mol percent, is removed in an one pot hydrolytic work up at 80 °C (see Scheme 6). This second reaction step converts the 2-carboxylate into the corresponding 1,3-dialkylimidazolium hydrogencarbonate [306b]. The resulting reaction mixture consists of [306a] and [306b] in a typical molar ratio of 98 : 2. Small amounts ( $\leq 0,1$  mol %) of two other side-products 1,3-dialkylimidazolium-4-carboxylate [317] and 1,3-dialkylimidazolium-5-carboxylate [316] have been unavoidable in this reaction conditions. It has turned out that they cannot be converted or removed from the reaction mixture under economically conditions. However, such small amounts of byproducts are generally acceptable for the vast majority of industrial ionic liquid applications. The reaction mixture, consisting of the 1,3-dialkylimidazolium alkylcarbonate [306a] and 1,3-dialkylimidazolium hydrogen-carbonate [306b], now exists in a well-defined and superior quality and is ready to use for the transformation into any desired ionic liquid of the general formula [309]. This reaction mixture was named “*cation module*” in the patent WO2005021484 (see Chapters 3.4.1) since it is bearing the cation of the ionic liquid intended to be produced. This mixture is stable for years under ambient conditions and therefore can be stored unlimited, a crucial requirement for an industrial production process. In the next step this cation module [306a]/[306b] is reacted with an anion module to form the final ionic liquid [309]. There are two options for the anion module: The first anion module contains the anion  $\text{Z}^-$  in form of the conjugated Brønsted acid HZ, which hydrolyses the alkylcarbonate / hydrogencarbonate anion in the well-known reaction [307] under

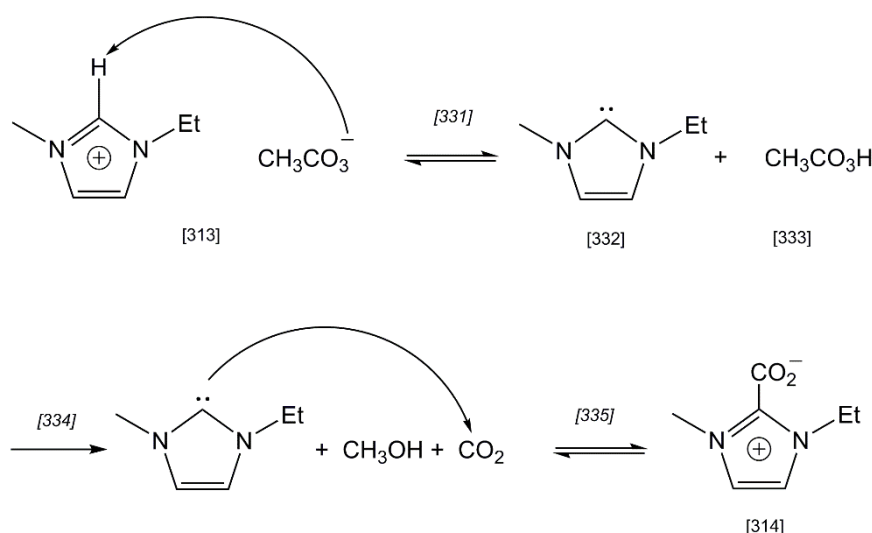
evolution of  $\text{CO}_2$ , alcohol  $\text{R}'\text{OH}$  and water. The second possible anion module contains the anion  $\text{Z}^-$  in form of the ammonium salt  $\text{NH}_4^+\text{Z}^-$ . This option may be favorable if there is no stable or no commercially available Brønsted acid  $\text{HZ}$ , e.g. in case of the thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) anion. The ammonium cation acts as weak Brønsted acid and in a well-known reaction [308] a mixture of gaseous  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  is formed beside the alcohol  $\text{R}'\text{OH}$ . Both reactions [307] and [308] are driven by the evolution of gaseous products  $\text{CO}_2$  or  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$ , and according to the *Le Chatelier's principle* the thermodynamic equilibrium is shifted to the right side of the reaction up to the quantitative completion of the reaction and 100% conversion. It should be also noted that the reaction [307] is very fast and it can be performed like a titration, which is mandatory to hit the stoichiometric end point accurately. After this the desired ionic liquid [309] can be obtained by removal of the alcohol  $\text{R}'\text{OH}$ , which acted as solvent and was also formed during hydrolysis of the alkylcarbonate anion in reaction [305]. The removed alcohol  $\text{R}'\text{OH}$  and the evolved  $\text{CO}_2$  can be recycled back to the carbonic acid dialkylester  $\text{R}'_2\text{CO}_3$  by catalytic (liquid or gas phase) reactions [310], as already described above for the analogue reaction [303]. The reaction sequence [307]/[310] is theoretically free from the wastes. Reaction [308] forms ammonium hydrogencarbonate which can be trapped by a simple aqueous washing process. In many cases ammonium hydrogencarbonate can be used as a starting material to recycle it to the starting material  $\text{NH}_4^+\text{Z}^-$  and  $\text{CO}_2$ , which can be also recovered to  $\text{R}'_2\text{CO}_3$  after addition of 2 mol equivalents of  $\text{R}'\text{OH}$  as described in [303]. In this case the reaction sequence [308]/[310] is also theoretically free of wastes.

### CBILS® Process Details



Scheme 7: Side reactions of the CBILS®-Process

The crucial role of the solvent (see Scheme 7 shows a summary of side reactions of the CBILS® process, which are all driven by the nucleophilicity - respectively basicity – of the alkylcarbonate anion. On the example of 1-ethylimidazole [311] the corresponding 1-ethyl-3-methyl-imidazolium-methylcarbonate [313] is formed by methylation reaction [312]. The compound [313] is the desired product for the synthesis of the final ionic liquid by reaction with Brønsted acids or with ammonium salts as described above. The basicity of the methylcarbonate anion is the origin of a number of undesired side reactions: The main side reaction is the carboxylation of the imidazolium ring, which is driven by the abstraction of protic hydrogen atoms at the 2, 4 and 5 position and formation of according carbene intermediates. Due to a better stabilization of the formed negative charge by the two neighboring nitrogen atoms, the main intermediate formed in reaction [331] is the 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden [332] as shown in Scheme 8. The methylcarbonate anion turns into the mono methylester of carbonic acid [333], which is instable and decomposes immediately into methanol and CO<sub>2</sub> according to reaction [334]. This decomposition process is irreversible and most likely the driving force of the formation of the carboxylates (123), (124), (125).

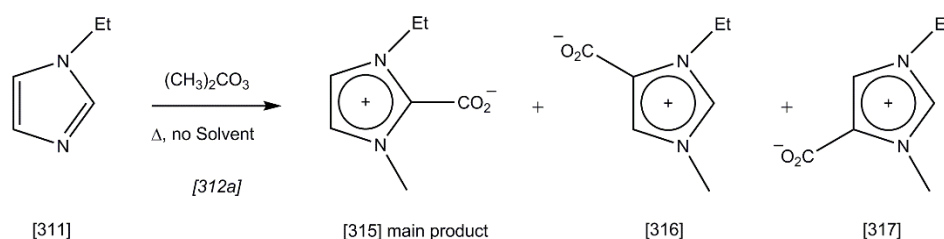


Scheme 8: Formation of 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate

The CO<sub>2</sub> is attacked by the ylide [332] in the nucleophilic addition reaction [334] and forms the final side product 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate [314]. The 4-carboxylate [316] and 5-carboxylate [315] are formed by analogous reaction paths in a minor concentration due to the weaker acidity of the H(4) and H(5) hydrogens of the imidazolium ring.

Other side reactions induced by the basicity of the methylcarbonate anion (126) (127) are a Hofmann-elimination type reaction [322], leading to 1-methylimidazole and gaseous ethene [323], the transalkylation of the ring [324], leading to 1,3-dimethylimidazolium and

1,3-diethylimidazolium alkylcarbonates [325] and [326], and ring opening [328] in analogy to the reaction with acetate anions published by *Nyulaszi et al* (128). Only traces of 1*H*-imidazole and ethylmethylcarbonate could be detected by HPLC and headspace GC/MS and reaction [329] is supposed to be the origin. In this reaction the formed imidazolate-anion [330] is in competition to the methylcarbonate anion in terms of nucleophilicity. The equilibrium of [329] will most likely be on the side of the 1-ethylimidazole because of the high nucleophilicity of the imidazolate, compared to the methylcarbonate anion and due to imidazolate likely being a worse leaving group compared to methylcarbonate. If reaction [312] was performed at typical reaction temperatures of e.g. 120 °C without an alcohol as solvent but with an excess of dimethylcarbonate being reagent and solvent according to [312a], then the main products formed are 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate [315] and minor amounts of the corresponding 4- and 5-carboxylate [316] and [317] (see Scheme 9). Starting from compound [313], reaction [312] in Scheme 9 can also undergo a reverse Menshutkin reaction forming the starting materials, especially when strongly exceeding temperatures of 120 °C. This type of reaction is similar to the reverse *Menshutkin* reaction of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate published in literature (127).



Scheme 9: Formation of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-carboxylates in a solvent free system

From the very beginning of the development of the CBILS® reaction route it was clear, that the suppression of formation of any byproducts, especially of the carboxylates, would be superior over separation of byproducts and of crucial interest, in order to get industrially acceptable results. It was rather clear as well, that all side reactions described above are driven by the basicity / nucleophilicity of the formed methylcarbonate anion. The decrease of this basicity was identified to be the key for the industrial production of high quality ionic liquids. The most promising way to lower the basicity of the methylcarbonate anion was the use of a solvent, which does not react with the starting materials and which interacts with the negative charge: A feasible solvent would hinder the chemical attack onto the cation via a) forming a sterically hindering solvent shell and b) by electronic interaction with the negative charge, e.g. by hydrogen bonds and dipol-dipol interactions, retracting charge from the anion to the solvent molecules and therefore lowering charge density of the anion. Before trying out a large number of potential solvents, computations were done to select the promising candidates.

Table 3: Enthalpy of Formation and Gibbs Energy of Methylcarbonate anion at 298.15 K

Solvent	$\Delta_f H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$G_{\text{solv}}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
	gas phase, G3 method	gas phase, G3 method	in solvent MP2	MP2
Methanol	-678.06	-767.82	-521.26	-246.56
Acetonitrile			-533.52	-234.30
Diethylether			-582.47	-185.35
Dimethylsulfoxide			-525.44	-242.38
N,N-Dimethylformamide			-511.68	-256.14

Table 3 shows some results of these calculations using an ab initio Gaussian-3 method in combination with a second-order *Moller-Plesset* perturbation theory and demonstrates the results as the difference between Gibbs energies in the gas and in the solvent phase (for details see chapter 4.1.2 “*Solvation computations*”). Comparison of the values for the solvation Gibbs energies  $G_{\text{solv}}$  at 298.15 K given in Table 3 shows, that methanol and N,N-dimethylformamide seem to be the most promising solvents to stabilize the methylcarbonate anion. Results of the quantum-chemical calculations have been validated in a series of experiments with different solvents (see Table 4). In a typical experiment 1-ethylimidazole, 1.2 mole equivalent of dimethylcarbonate and 33 %w solvent<sup>9</sup> were mixed and reacted at 120 °C for 72h in a pressurized autoclave under argon atmosphere<sup>10</sup>. After that the reaction mixture was analyzed by means of reversed phase HPLC, using a *SIELC Primesep<sup>TM</sup> 200* column carrying weak acidic ion pairing groups, 0.022w% aqueous trifluoroacetic acid : acetonitrile = 60:40 as eluent and UV-detection at  $\lambda = 210$  nm to give the following results:

Table 4: Synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium-methylcarbonate (EMIM-MC) in diverse solvents, HPLC results in % rel. area, color of the reaction mixture.

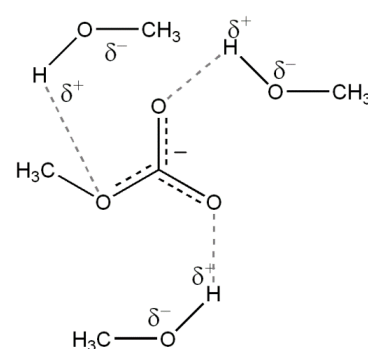
Solvent	EMIM-MC	1-Ethyl-imidazole	EMIM-Carboxylates	Others	Color
Methanol	78.5 %	6.7 %	14.8 %	< 0.01 %	almost colorless
Acetonitrile	42.7 %	9.4 %	47.9 %	< 0.01 %	deep brown
Diethylether	41.9 %	6.3 %	50.4 %	1.45 %	deep brown
DMSO	32.6 %	2.3 %	65.0 %	< 0.01 %	deep brown
Dimethylcarbonate	52.5 %	5.6 %	41.9 %	< 0.01 %	brown
Dimethylformamide	19.3 %	2.1 %	78.6 %	< 0.01 %	light brown

<sup>9</sup> Weight % of the total reaction mixture

<sup>10</sup> The untypical reaction time was chosen to be in a dynamic window of the reaction, where starting materials are not consumed up completely. The untypical portion of solvent was chosen to be small, to keep the side reactions on a rather high level and make the differences between the solvents clearly observable.



As can be seen in Table 4, the formation of undesired carboxylates has decreased with increasing stabilization of the formed methylcarbonate anion, as it has been predicted by the calculation. Hydrogen bonding between the very polar methylcarbonate anion and the solvent is the strongest available interaction, which is reflected by methanol being the most effective solvent. Since methanol has the advantage to react – if at all - with the alkylating agent dimethylcarbonate in a transesterification reaction, forming again dimethylcarbonate and methanol, it is apparently the perfect solvent to stabilize the reaction system. In addition, it has turned out that methanol is able to increase the reaction rates, as expected for a polar solvent, a  $S_N2$  type reaction (129) and the lowest Gibbs energy of the product.



Scheme 10: Hydrogen bond stabilization of methylcarbonate anion by methanol molecules

Solvent properties are usually correlated by empirical polarity models based on solvatochromic shifts, for example the *Kamlet-Taft* parameters  $\pi^*$  (dipolarity / polarizability),  $\alpha$  (hydrogen-bonding donor ability) and  $\beta$  (hydrogen-bonding acceptor ability) help to compare different solvents successfully (130) (131).

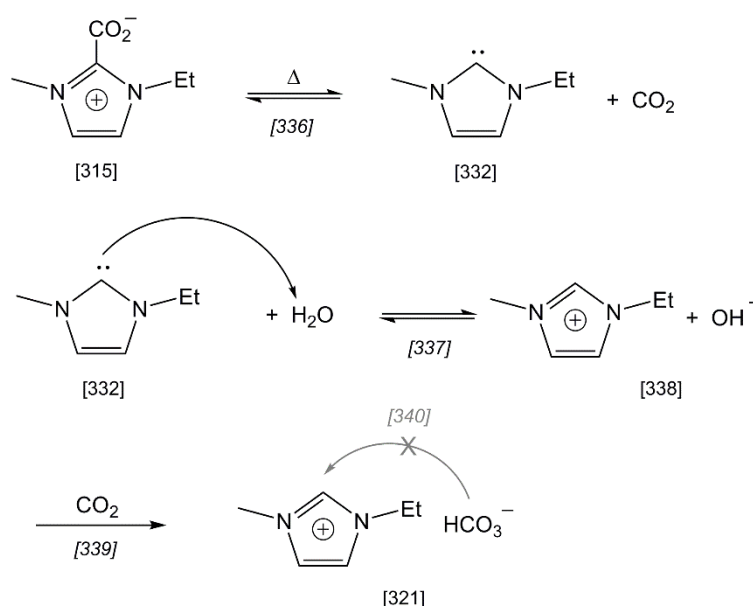
Table 5: Kamlet-Taft parameters of selected solvents (129) (130) (131) (132) (133)

Solvent	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	$\alpha-\beta$
Methanol	0.96	0.68	0.59	0.28
Acetonitrile	0.19	0.40	0.75	-0.21
Diethylether	0.00	0.40	0.45	-0.40
Dimethylsulfoxide	0.00	0.76	1.00	-0.76
N,N-Dimethylformamide	0.00	0.69	0.88	-0.69
Dimethylcarbonate	0.00	0.40	0.45	-0.40

Table 5 shows the *Kamlet-Taft* parameters for the same solvents as listed in Table 4. To stabilize the non protic, basic methylcarbonate anion, high values for  $\alpha$  (hydrogen-bonding donor ability) should be preferable or more precisely, high values of the net available hydrogen-bonding donor ability  $\alpha-\beta$ . This is only the case for the solvent methanol with  $\alpha-\beta = 0.28$ . From *Kamlet-Taft* solvent parameters scale methanol is apparently the most preferable solvent, in agreement with our theoretical results (see Table 3 ) and experimental results given in Table 4. As a consequence it was apparent, that methanol (or alcohols in general) will be the best choice in order to produce high quality alkylcarbonate based ionic liquids at industrial scale.

Based on these findings the patent WO2008052861 “*Method for Producing 1,3-Heteroaromatic Carbonates Devoid of 4-Carboxylate*” (see 3.4.2, page 103), was applied, which in contrast to the method reported by *Mori et al.* (111) claims to reduce or even prevent the formation of 4- and 5-carboxylates in 1,3-dialkylimidazolium methylcarbonates and analogue heterocyclic methylcarbonates by adding 5 to 25 %w of protic or polar solvents or blends of them to the reaction mixture. The corresponding 2-carboxylates are being prevented as well, but they can be removed by another, even more effective method developed by the author, as presented in the following chapter.

### 3.1.2 Removal of 2-carboxylate byproducts by hydrolysis



Scheme 11: Hydrolysis of EMIM-2-carboxylate

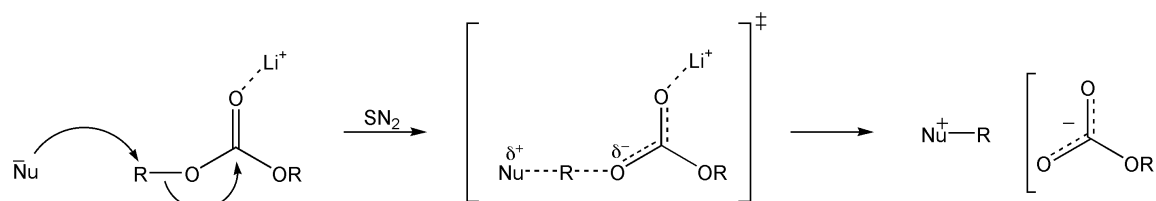
As it has been already discussed on the example of the synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate [313] the main side product is 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate [315]; small amounts of 4- and 5-carboxylates are formed as well. It has turned out that the 2-carboxylate can be removed easily by just adding water to the reaction mixture and heating it up to some 80 °C – 100 °C for a few hours. During this step the 2-carboxylate undergoes hydrolysis with formation of 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate. Scheme 11 shows a possible reaction mechanism: 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate [315] is thermally decarboxylated in a first reaction step [336] to form the corresponding 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden [332]. The next step is the equilibrium reaction [337]: The electron rich ylide [332] attacks a water molecule to subtract a proton, forming the 1-ethyl-3-methylimidazolium hydroxide [338], which immediately reacts with  $\text{CO}_2$  in reaction [339] to form the hydrogencarbonate [321]. The basicity of the hydrogencarbonate is not sufficient to attack the hydrogen atom at the position 2 via reaction [340], therefore the reaction [339]

is not an equilibrium reaction and becomes the driving force of the whole reaction sequence given in the Scheme 11. As already described (Scheme 6), the molar mixture of EMIM-methylcarbonate and EMIM-hydrogencarbonate formed in the ratio 98:2 is suitable for a subsequent synthesis of ionic liquids at industrial scale. The corresponding 4- and 5-carboxylate (see [316] and [317] Scheme 7) cannot be decarboxylated under these reaction conditions (see [320]). In order to remove 4- and 5-carboxylate very harsh treatment of the reaction mixture is required (e.g. DMSO as solvent and temperatures above 150 °C) (134). These harsh conditions reflect the lower stabilization of the formed negative charge - respectively carbene - by only one neighboring, electronegative nitrogen atom: More thermal energy is needed to decarboxylate the 4- and 5-carboxylates. As to be expected, these conditions are delivering a dark brown product, highly contaminated with decomposition products, which is not acceptable for a technical production of ionic liquids. The only feasible way is to prevent the formation of 4- and 5-carboxylate by using methanol or alcohols in general as solvents, as already described above.

The described one pot hydrolytic workup was new and inventory; the patent WO2008052863 "*Method for Reacting 1,3-Heteroaromatic 2-Carboxylates with Water*" was applied and granted in the EU (see chapter 3.4.3, page 147).

### 3.1.3 Lewis catalysis

To produce quaternary alkylcarbonates according to the CBILS®-route, typical reaction conditions include temperatures of approx. 100 °C to 150 °C and reactor pressures of 5 to 15 bar. However, even under these not mild conditions, the reaction rates are generally quite slow and frequently some days are needed to complete a methylation with dimethylcarbonate. The ethylation with diethylcarbonate unexpectedly turned out to be even slower than methylation. For this reasons a number of Lewis-Acid catalysts were investigated:



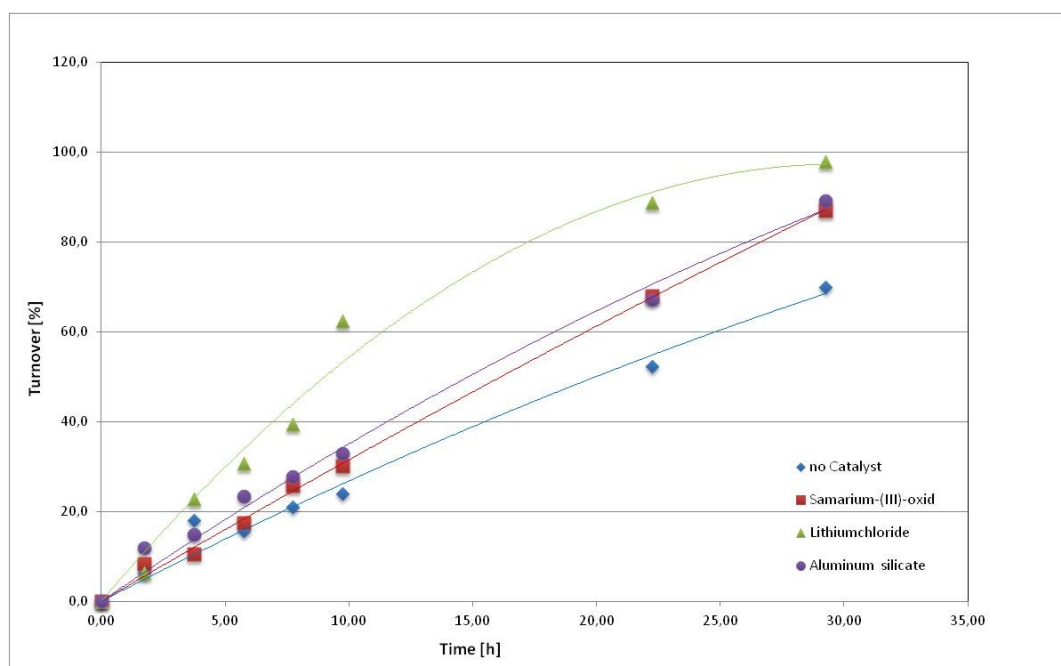
Scheme 12: Lewis acid catalysis on the example of Lithium

Scheme 12 shows a proposed general mechanism for a  $S_N2$  reaction between a nucleophile Nu and a dialkylcarbonate  $R_2CO_3$  (135). The nucleophile Nu might be e.g. a tertiary amine or phosphine or an 1-alkylimidazole; it attacks the R-group and a five membered transition state is formed. In this transition state the separation of the formed negative and positive charge has to take place, leading to the quaternary cation and the leaving group forming the anion. Applying a Lewis-Acid catalyst would result in three possible and concurring coordinative interactions: First an interaction with the protic

solvent, e.g. methanol, second with the nucleophile and third the desired interaction with the alkylating agent dialkylcarbonate respectively the transition state itself.

According to the HSAB<sup>11</sup> concept a lithium cation is a hard Lewis-Acid due to a high charge density. The nitrogen or phosphor containing nucleophile is known to be a soft Lewis-Base, in contrast to the oxygen atoms in the protic solvent and in the dialkylcarbonate, respectively the transition state and the alkylcarbonate leaving group. Taking this into account, there was a chance for the Lewis-Acid catalyst not to coordinate preferably with the nucleophile but with the electrophile.

In cooperation with BASF SE<sup>12</sup> a large number of different Lewis-Acid catalyst have been screened at different concentrations for reaction [312] with methanol<sup>13</sup> as solvent at 90 °C, among them e.g.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ ,  $\text{LiCl}$ , TMEDA/LiCl, Spartein/LiCl and a number of aluminosilicates and molecular sieves, e.g. aluminosilicate P820A. Unfortunately, most of the tested catalysts demonstrated insufficient catalytic effect. Nevertheless, a few catalysts given in Table 6 showed promising activity (results measured by means of HPLC as described earlier):



Scheme 13: Reaction Kinetics of EMIM-Methylcarbonate Formation under Lewis-Acid Catalysis

<sup>11</sup> Hard and soft acids and bases, (146)

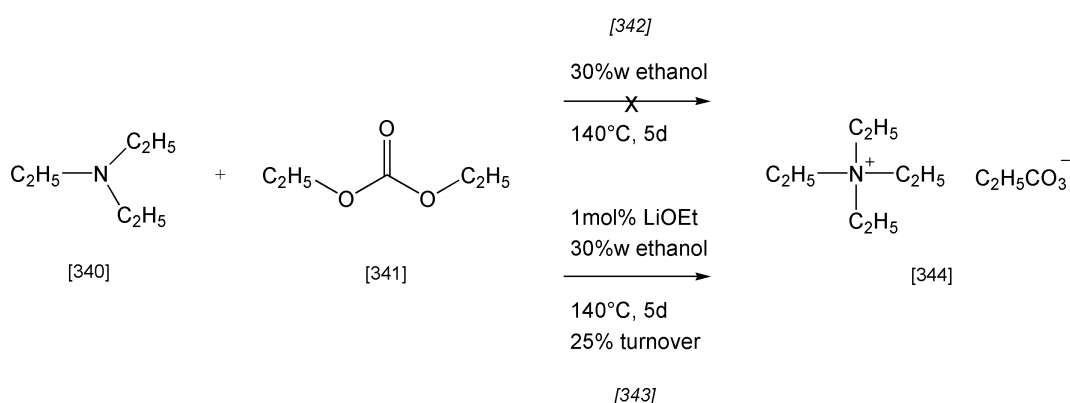
<sup>12</sup> With friendly permission by BASF SE

<sup>13</sup> Reaction batch: 10g 1-ethylimidazole, 10g dimethylcarbonate, 10g methanol, 0.5g catalyst

Table 6: CBILS®-reaction of 1-Ethylimidazole with different Lewis-Acid catalysts at 90 °C after 10, 22 and 29 hours.

Catalyst	c [%w]	Conv. [%] 10h	Conv. [%] 22h	Conv. [%] 29h
none	0	24 ± 0.2	52 ± 0.5	70 ± 0.7
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	30 ± 0.3	68 ± 0.7	87 ± 0.9
Aluminumsilicate P820A	1.6	33 ± 0.3	67 ± 0.7	89 ± 0.9
Lithiumchloride	1.6	63 ± 0.6	89 ± 0.9	98 ± 1.0

Scheme 13 and Table 6 show the effectiveness of some tested Lewis-Acid catalysts at the reaction temperature of 90 °C and the same reaction mixture<sup>13</sup> as described above. Conversion rates could be increased up to 2.5 fold (LiCl, 10h). Table 6 shows the reaction with LiCl catalysis to be nearly completed after 29 hours whereas the non-catalyzed reaction is far away from completion with only 70 % conversion. These results do not show a substantial catalytic effect, but they are a promising basis for our future investigations.

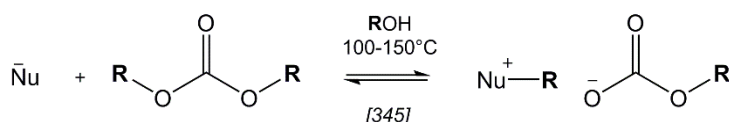


Scheme 14: Catalysis of the ethylation with diethylcarbonate

As already mentioned above, the ethylation of the alkylimidazole precursor with the diethylcarbonate runs much slower than the methylation with the dimethylcarbonate. Moreover, the formation of tetraethylammonium ethylcarbonate according to the reaction [344] does not take place at all under non catalytic conditions [342] as shown in Scheme 14, whereas the lithiummethoxid catalyzed reaction [343] gives at least a turnover of 25% after 5 days at 140 °C, which still was not sufficient for industrial production in 2008, but these results were considered as a promising start for further development, reported in the patent WO2008052860 (see 3.4.4., page 193), which is granted in the EU. Meanwhile Lewis-Acid catalysts are being applied successfully in the commercialized CBILS®-reaction.

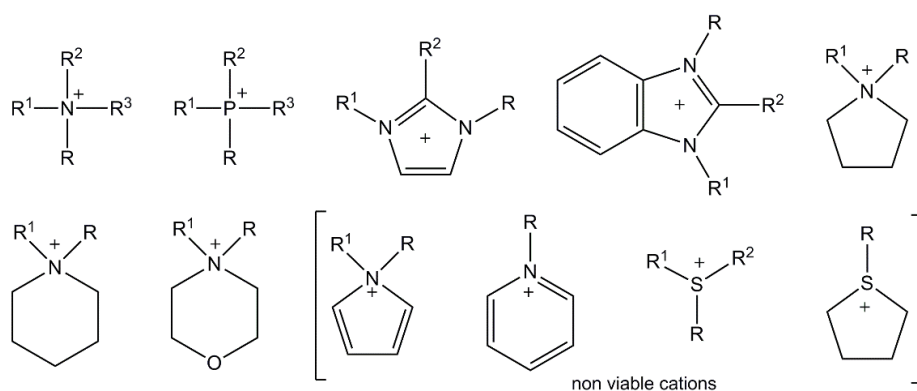
### 3.1.4 Screening of substrates and thermodynamic analysis

The CBILS<sup>®</sup> synthetic route as described on the example of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate in the previous sections, was empirically screened in our labs with a large number of diverse nitrogen-, phosphor- or sulfur-nucleophiles and a number of electrophiles other than dimethylcarbonate to evaluate the feasible chemical structures, the limitations and the parameters for optimal yields of ionic liquid production (136).



Scheme 15: General alkylation of nucleophiles with carbonic acid esters

Scheme 15 shows the general conditions for the screening reaction [345]. The molecular, neutral N-, P- or S-nucleophiles (Nu) were reacted with 1.0 - 2.0 molar equivalent of dialkyl- or diaryl carbonic acid esters for typically 2 to 3 days at temperatures of 100 - 200 °C. An alcohol ROH acted as stabilizing solvent, which contained the same rest R as the carbonic acid ester, in order to prevent transesterification side reactions. It has turned out that the CBILS<sup>®</sup> process is successful for synthesis of diverse imidazolium, pyrrolidinium, piperidinium, morpholinium and phosphonium based ionic liquids. However, this route has failed to produce pyridinium and pyrrolium based ionic liquids due to uncontrollable condensation reactions leading to black, tarry products, as well as the method failed for preparation of sulfonium-based ionic liquids, due to lack of reactivity (Scheme 16).



R: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Benzyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: Alkyl C1 to C16, Vinyl, Allyl, Aryl; optionally substituted

Scheme 16: Feasibility derived for some different CBILS<sup>®</sup> cations by empirical screening

Taking into account an almost countless number of possible nucleophilic bases which could be involved in the CBILS<sup>®</sup> process, it seemed to be senseless to continue the “trial

and error” procedure for the screening of the promising precursors. This led to the development of a **quantum-chemical based procedure for thermodynamic analysis**: In order to predict the feasibility of the chemical reaction according to the CBILS<sup>®</sup> synthetic route, the equilibrium constants for ionic liquid synthesis reaction have been calculated first in the gas phase following by recalculation of these equilibrium constants for the liquid phase, where they have the practical application. The latter step requires knowledge on vapor pressures of the chemical reactions participants, which were mostly taken from our previous works (see chapter 3.4.5). The series of traditional CBILS<sup>®</sup> alkylcarbonates has been extended with three additional promising electrophiles, namely vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate and methyl phenyl carbonate. The temperature dependence of vapor pressures was measured for these species by using the transpiration method (137) (138) (139) (140).

Quantum chemical calculations of the feasibility of CBILS<sup>®</sup> were performed with the Gaussian 09 series of programs using the G3MP2 and G4 methods. The thermodynamic properties of pure compounds and thermodynamic functions of chemical reactions were evaluated using standard procedures of statistical thermodynamics (141). The results of this work was published by the author and coauthors, for details see 3.4.5 “*Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS<sup>®</sup>): thermodynamic analysis*”.

#### 3.1.4.1 Thermodynamic Background

The thermodynamic analysis of a chemical reaction is usually performed according to Eq. 1:

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \cdot \Delta_r S_m^\circ = -RT \cdot \ln K_P \quad \{1\},$$

where  $\Delta_r G_m^\circ$  is the the free energy of a chemical reaction,  $\Delta_r H_m^\circ$  is the reaction enthalpy, and  $\Delta_r S_m^\circ$  is the reaction entropy. This analysis provides not only a qualitative indication of the feasibility ( $\Delta_r G_m^\circ < 0$ ) but also the value of the gas-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_P$  at any temperature of interest  $T$ . As a rule, for  $K_P > 10$  the yield of a chemical reaction is practically close to 99%. Thermodynamic functions leading to the calculation of the  $K_P$ -value can be of an experimental origin or nowadays can be reliably estimated by the quantum-chemical methods (142) (143). In this work the G3MP2 and G4 methods were used to calculate  $\Delta_r G_m^\circ$ -values for the CBILS<sup>®</sup> reactions and the  $K_P$  values have been derived from Eq.1. In contrast to the results from quantum-chemical calculations, the CBILS<sup>®</sup> process is usually performed in the liquid and not in the gaseous phase. That is why the equilibrium constant  $K_P$  was re-calculated to the liquid-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_x$  at any temperature of interest  $T$ . For example, for the CBILS<sup>®</sup> process relevant reaction [345] (Scheme 15), the thermodynamic constant  $K_x$  in the liquid phase can be calculated by Eq. 2 as

$$K_x = K_P \cdot \frac{P_{Nu0} \cdot P_{R_2CO_3,0}}{P_{IL,0}} \quad \{2\},$$

where  $P_{i,0}$  are the absolute vapor pressures of the pure reaction [345] participants. Absolute vapor pressures for many N-, P- and S-nucleophiles and some common alkyl-carbonates were available in the literature. Temperature dependences of vapor pressures for the promising for CBILS<sup>®</sup> vinylene carbonate, 4-vinyl-ethylene carbonate and methyl phenyl carbonate were measured in order to get access to the thermodynamic constant  $K_x$  for these precursors. The optimization of structures of the free cation and the free anion, followed by optimization of the ion pair were performed by the G3MP2 method. Electronic energies at 0 K, molecular structures in the lowest energetic state, and all vibrational frequencies of each specie have been obtained. Based on these quantum-chemical results the thermodynamic functions such as standard molar Gibbs energies, the standard molar enthalpies of formation, and the standard molar entropies of chemical reactions according to the CBILS<sup>®</sup> process have been calculated. From the calculated  $\Delta_r G_m^\circ$ -values the chemical equilibrium constants  $K_P$  at 298 K and at 393 K in the ideal gaseous state have been calculated according to Eq.1. The temperature 393 K is practically relevant to the CBILS<sup>®</sup> process. Calculations at the reference temperature  $T = 298$  K are practically irrelevant, but they provide a possibility to assess the trend of the equilibrium constants  $K_P$  temperature dependences. The theoretical gas-phase thermodynamic data including chemical equilibrium constants  $K_P$  at 298 K and at 393 K were calculated (see chapter 3.4.5) and the constants  $K_x$  in the liquid phase were derived according to Eq. 2 using vapor pressure of pure compounds. Results of the quantum-chemical calculations were referred to the gas phase. The standard molar reaction enthalpies  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  in the *gas* phase are related to reaction enthalpies,  $\Delta_r H_m^\circ(liq)$ , in the *liquid* state by equation

$$\Delta_r H_m^\circ(liq) = \Delta_r H_m^\circ(g) - \sum_i \nu_i \Delta_i^g H_{m,i}^\circ \quad \{3\},$$


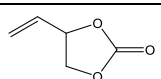
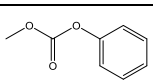
where  $\Delta_i^g H_{m,i}^\circ$  are the molar enthalpies of vaporization of the pure compounds  $i$  at the reference temperature 298 K. The latter values for the molecular compounds involved in all reactions are well established and they are usually available in the literature. Enthalpies of reactions  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  required for Eq. 3 were calculated directly from  $H_{298}$  enthalpies of the reaction participants using the G3MP2. These theoretical gas-phase enthalpies of reactions  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  can be easily re-calculated to the practically important liquid phase reaction enthalpies  $\Delta_r H_m^\circ(liq)$  as is demonstrated for the synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate from 1-ethylimidazole and dimethylcarbonate (see reaction [346] in Chapter 3.1.4.3.1).



### 3.1.4.2 Vapor Pressures and Thermodynamics of Vaporization

Vapor pressures of methyl phenyl carbonate have been measured for the first time. Absolute vapor pressures of vinylene carbonate and 4-vinyl ethylene carbonate available in the literature were compared and were in significant disagreement with previous results. However, an absence of experimental details in both earlier papers (144) (145) made it impossible to explain the disagreement observed. Thermodynamic function of vaporization derived from vapor pressure measurements are compiled in Table 7. It has been reasonable for the thermodynamic analysis of the CBILS<sup>®</sup> process to select at least two different temperatures: the reference temperature  $T = 298$  K as well as  $T = 393$  K. The latter temperature represents a typical value applied in the industrial synthesis. Absolute vapor pressures of vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate, and methyl phenyl carbonate at both temperatures can be used for calculations of the liquid-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_N$  in combination with the quantum-chemical results.

Table 7: Experimental Results from Transpiration Experiments for Carbonates

Compound	Method	$T$ -range		$\Delta_1^g H_m^\circ$ ( $T_{av}$ )	$C_{p,m}^\circ$ ( $-\Delta_1^g C_{p,m}^\circ$ )	$\Delta_1^g H_m^\circ$ (298 K)	$P_{298\text{ K}}$	$P_{393\text{ K}}$
		K		kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	Pa
vinylene carbonate 	S	308.2-348.2		41.6±0.9	135.6(45.8)	42.9±1.1		
	T	298.2-326.2		49.0±0.2		<b>49.5±0.3</b>	229	2700
4-vinyl ethylene carbonate 	E	373-433		72.1±2.2	192.1(60.5)	78.4±2.4		
	T	295.2-347.6		62.1±0.3		<b>63.5±0.4</b>	4.2	1500
methyl phenyl carbonate 	E	378.8-487.7		49.7±0.2	254.0(76.6)	60.2±0.7		
	T	283.5-353.2		62.5±0.3		<b>63.8±0.4</b>	14.5	5000

Method: T = transpiration; S = static method; E = ebulliometry.

### 3.1.4.3 Analysis of Thermodynamic Functions and Equilibrium Constants

#### 3.1.4.3.1 Linear and Branched Aliphatic Alkyl Carbonates.

The most prominent example of the CBILS<sup>®</sup> process is the formation of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate from 1-ethylimidazole and dimethylcarbonate (see reaction [346], Table 8). In the gas phase the Gibbs energies ( $\Delta_f G_m^\circ(g) = 39.9$  kJ·mol<sup>-1</sup> at

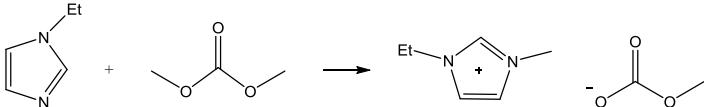
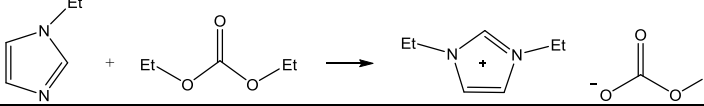
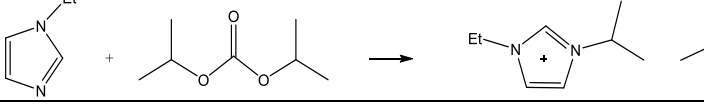
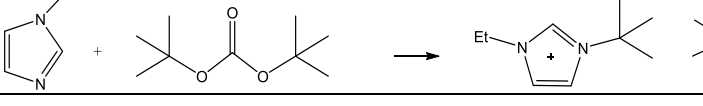
298 K and  $\Delta_r G_m^\circ(\text{g}) = 18.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 393 K) are large positive and the IL synthesis reaction is not favorable in the gas phase. Also reaction enthalpies of [346] in the gas phase ( $\Delta_r H_m^\circ(\text{g}) = -1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r H_m^\circ(\text{g}) = 12.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 393 K) are rather small, leading to the conclusion that the CBILS<sup>®</sup> reactions seem to be entropy driven in the gas phase ( $\Delta_r S_m^\circ(\text{g}) = -137.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r S_m^\circ(\text{g}) = 12.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 393 K). In contrast, this reaction in the liquid phase shows the value of  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq}) = -40.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq}) = -61.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 393 K. The strong negative  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq})$ -values are an evidence that the reaction in the liquid phase is completely product favorable and this conclusion is fully in accordance to the experimental observation.

In order to assess the liquid phase reaction enthalpy,  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq}) = -35.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 298 K for [346] according to Eq. 3, enthalpies of vaporization of the reaction participants were used (see Chapter 3.4.5, page 257, supporting information, table S2). The large and negative reaction enthalpy is the evidence of the exothermic reaction in agreement with the practical observation.

The liquid phase thermodynamic equilibrium constants  $K_x = 2 \times 10^7$  at 298 K and  $K_x = 6 \times 10^{10}$  at 393 K has been calculated by Eq. 3 with help of the vapor pressures of reaction participants. Such a big equilibrium constants at ambient temperatures as well as at elevated temperatures can serve as an evidence that the equilibrium of the reaction [346] is virtually shifted to the product formation and that the practical yield of IL for this model reaction is completely stipulated by the kinetics of this process. Under real conditions used for the commercial production of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate, the reaction reaches a turnover of >99% after 3 days at 140 °C and 16 bar inherent pressure and after 1 hour at 190 °C and 65 bar inherent pressure; at room temperature the reaction is too slow.

It is important to trace the impact of the alkyl chain length and the chain branching of the alkyl-carbonates in order to extend diversity of prepared ionic liquids as well as to assess feasibility of the CBILS<sup>®</sup> process for the branched species. For this purpose quantum-chemical calculations for reactions [347]-[349] were performed applying diethylcarbonate, di-iso-propylcarbonate and di-tert.-butylcarbonate as the alkylating reagents. As can be seen from Table 8, the equilibrium constant for reaction [347] (alkylation of ethyl-imidazole with diethylcarbonate) remains high, but of 1-2 orders lower in comparison to the reaction [346] with the di-methylcarbonate. For the reaction [348] with di-iso-propylcarbonate, the thermodynamics still predicts a high equilibrium constant in spite of significant branching of the alkyl chains of the alkylcarbonate. However, for the reaction [349] with the di-tert.-butylcarbonate, the thermodynamics are already unfavorable (and  $K_x = 1 \times 10^{-2}$  at 393 K). Thus, the CBILS<sup>®</sup> reactions with the branched species are obviously not thermodynamically favorable.

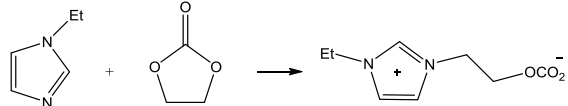
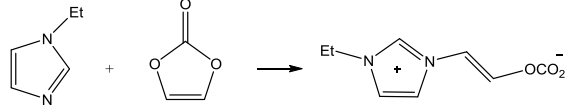
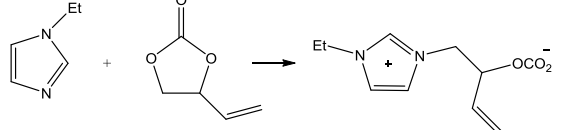
Table 8: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Aliphatic Alkyl-Carbonates.

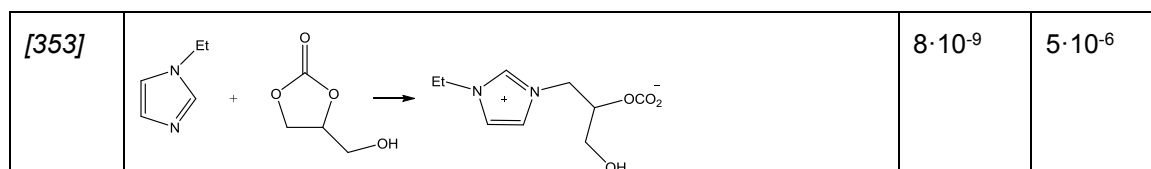
No.	Reaction	$K_x$	$K_x$
		298 K	393 K
[346]		$2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^{10}$
[347]		$4 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^9$
[348]		$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
[349]		$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$

### 3.1.4.3.2 Cyclic Aliphatic Alkyl Carbonates.

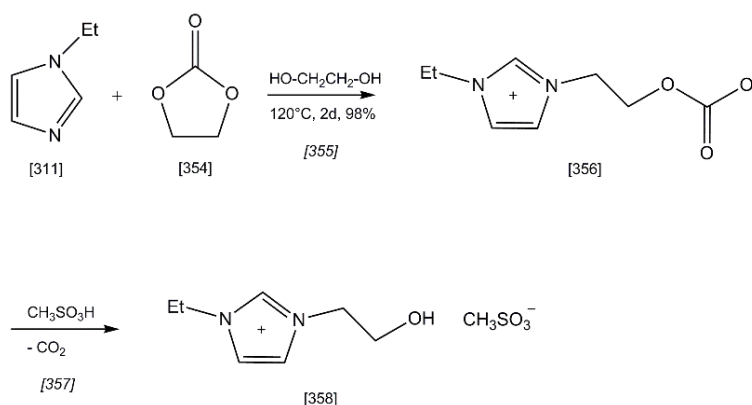
Cyclic aliphatic alkyl-carbonates like ethylene carbonate, vinylene carbonate, 4-vinyl-ethylene carbonate and glycerol carbonate are very interesting species for the CBILS® process (see Table 9, reactions [350]-[353]).

Table 9: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Cyclic Aliphatic Alkyl-Carbonates

No.	Reaction	$K_x$	$K_x$
		298 K	393 K
[350]		1.9	$2 \cdot 10^5$
[351]		$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$
[352]		$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$



According to the thermodynamic analysis, reaction of 1-ethylimidazole with ethylene carbonate [350] is significantly temperature dependent ( $K_x = 1.9$  at 298 K and  $K_x = 2 \cdot 10^5$  at 393 K). Following, a good yield of the ionic liquid in this reaction can be expected only at elevated temperatures, which is confirmed in the experiment; the produced zwitterionic species can easily be reacted to hydroxyl-functionalized ionic liquids according to the CBILS<sup>®</sup> process, see Scheme 17.



Scheme 17: Formation of hydroxyl-functionalized ionic liquids (example)

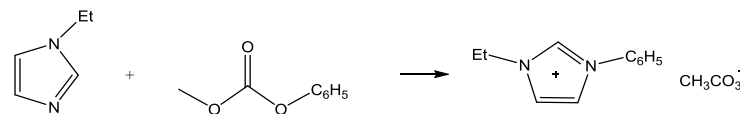
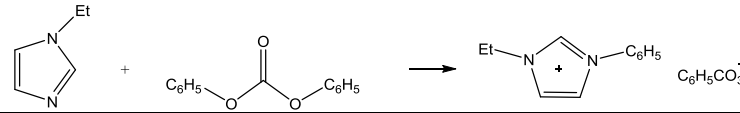
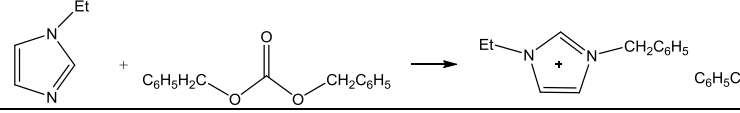
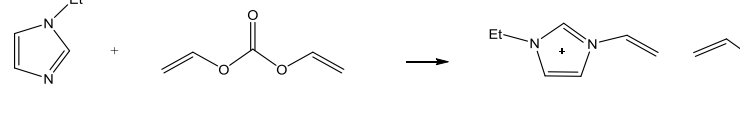
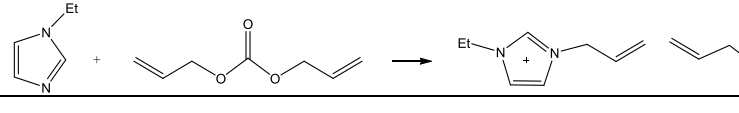
The high reactivity of ethylene carbonate might be explained by the ring-strain released in the course of the reaction, advantageous for the kinetics and thermodynamics. The same conclusion is also valid for the vinylene carbonate based reaction [351]. Surprisingly, the 4-vinyl ethylene carbonate and glycerol carbonate based reactions [352] and [353] are thermodynamically not favorable, may be due to the branching of the alkyl chain of the zwitterionic ionic liquids.

#### 3.1.4.3.3 Aromatic Alkyl Carbonates and Unsaturated Aliphatic Alkyl-Carbonates

During the  $SN_2$ -transition state of the quaternary carbonate formation, steric and electronic effects influence the rate of the reaction. A positive and a negative charges are formed and they have to be separated from each other. The latter process requires a certain amount of energy. Therefore the stabilization of the negative charge appearing at the anion is a crucial process and determines the quality of this leaving group. One possible way to stabilize this negative charge is the delocalization by aromatic and non-

aromatic  $\pi$ -electron systems using appropriate carbonates as precursors. Results for reactions [359]-[361] having methylphenyl-, diphenyl- and dibenzyl-carbonate as precursors show, that these reactions are thermodynamically favorable with very high equilibrium constants even at 298 K (see Table 10).

Table 10: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Aromatic Alkyl-Carbonates and Unsaturated Aliphatic Alkyl-Carbonates

No.	Reaction	$K_x$	$K_x$
		298 K	393 K
[359]		$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
[360]		$1 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^9$
[361]		$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^8$
[362]		$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^9$
[363]		$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{10}$

Experiments with aromatic carbonates have shown very good yields of appropriate ionic liquids at 393 K for the phenylation and benzylation reactions [359]-[361] in agreement with the quantum-chemical prognosis. In contrast to this the corresponding vinylation [362] and allylation [363] of 1-ethylimidazole are thermodynamically favorable, but preliminary experiments have shown low reactivity of appropriate carbonates. Obviously the stabilization of the formed negative charge is not sufficient in a single double bond system and these reactions occur under kinetic control.

#### 3.1.4.3.4 Amines and Alkyl-Sulfides

Alkyl-imidazoles are broadly used as precursors in ionic liquid synthesis reactions. However, these materials are quite expensive and a search for less expensive precursors for the CBILS® reactions could significantly extend the portfolio of the commercially available ionic liquids. In order to test the ability of the quantum-chemical calculations to predict yields of ionic liquids by using the CBILS® process, we selected

three typical reactions [364]-[366], where preliminary experimental studies have shown moderate to poor results. For example, forming the quaternary triethylmethylammonium methylcarbonate the precursors triethylamine and dimethylcarbonate were reacting at 393 K slower than expected for this rather small molecules and complete conversion of the starting materials took a few days. This experimental finding corroborates with results from quantum-chemical calculations where only a moderate equilibrium constant  $K_x = 0.6$  (see Table 11) was estimated even at 393 K.

Table 11: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions of Amines and Alkyl-Sulfides with Dimethyl-Carbonate

No.	Reaction	$K_x$	$K_x$
		298 K	393 K
[364]		4.0	0.6
[365]		$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
[366]		$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$

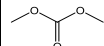
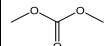
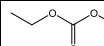
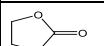
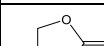
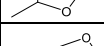
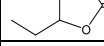
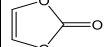
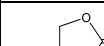
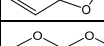
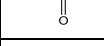
Surprisingly it was found, that sulphur nucleophiles do not react with dimethylcarbonate at all. This experimental result was quite unexpected, since sulfur compounds are known to be very good nucleophiles on the one hand, but maybe are too soft to react with the hard electrophile dimethylcarbonate according to the HSAB concept (146). However, the calculated equilibrium constants for this reaction  $K_x$  are very low at a level of  $10^{-4}$  to  $10^{-6}$  and consistent with this observation. The cyclic tetrahydrothiophene was expected to be more reactive due to ring strain and electronically activated and less shielded electron lone pairs at the sulfur atom [366]; but even the ring strain does not change this unreactive behavior.

**In summary**, the results of the G3MP2 quantum-chemical computation for the reactions presented in Table 8 to Table 11 are able to assess the overall yield of the ionic liquid in the CBILS® reactions. The computational procedure, which combines quantum-chemical and experimental methods, is a versatile and useful tool in the planning and explanation of reactions with quaternary methylcarbonate salts. A systematic application of this procedure for diverse pairs of precursors for the CBILS® process will help to reduce experimental efforts by screening of substrates as well as for optimization of the temperature management for the synthesis at industrial scale.

#### 3.1.4.3.5 Gas-Phase Enthalpies of Formation of diverse Alkyl Carbonates

Chemical reactions of ionic liquids synthesis according to the CBILS® process are exothermic and careful heat management is essential for the safety of the industrial process and for the quality of the IL. In this context enthalpies of formation of alkyl carbonates used as possible precursors are of practical interest. They are required for the calculation of the reaction heat according to the Hess's Law. Gas-phase standard molar enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ$  (g) of different carbonates were calculated with help of the two high-level quantum-chemical methods G3MP2 and G4. The G3MP2 method was successfully tested towards alkyl carbonates (147) (148). The latest G4 method from the G\*-family is significantly more time consuming but it was found to be more accurate with a mean absolute deviation of 3.5 kJ·mol<sup>-1</sup> tested with 483 molecules of different structure and size in the G3/05 test set (149). Enthalpies  $H_{298}$  calculated by the G3MP2 and G4 were converted to enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ$  (g, 298.15 K) using the conventional atomization reaction (e.g. for dimethyl carbonate):  $C_3H_6O_3 \rightarrow 3 \times C + 6 \times H + 3 \times O$ . Results of quantum chemical calculations are given in Table 12. As can be seen from this table, the results from G3MP2 method are mostly within  $\pm 3.5$  kJ·mol<sup>-1</sup> in agreement with those calculated by the G4 method. However, the G4 calculated enthalpies of formation are somewhat more close to the available experimental results (147) (148).

Table 12: Enthalpies of formation (g) of alkyl carbonate precursors calculated by the G3MP2 and G4 method (in kJ·mol<sup>-1</sup>).

CAS	Carbonate		Exp.	G3MP2	G4
616-38-6	di-methyl carbonate		-570.7±0.6	-569.5	-573.6
105-58-8	di-ethyl carbonate		-637.9±0.9	-638.4	-640.6
96-49-1	ethylene carbonate		-510.7±0.9	-508.4	-512.5
108-32-7	propylene carbonate		-553.9±0.8	-552.3	-556.0
4437-85-8	butylene carbonate		-576.7±1.2	-573.7	-578.3
872-36-6	vinylene carbonate		(-410.4±2.1) <sup>a</sup>	-395.8	-398.8
4427-96-7	4-vinyl ethylene carbonate			-440.8	-445.0
13509-27-8	methyl phenyl carbonate			-	-436.6
4427-89-8	4-methyl-1,3-dioxol-2-one			-446.4	-448.8
37830-90-3	4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one			-495.1	-497.0

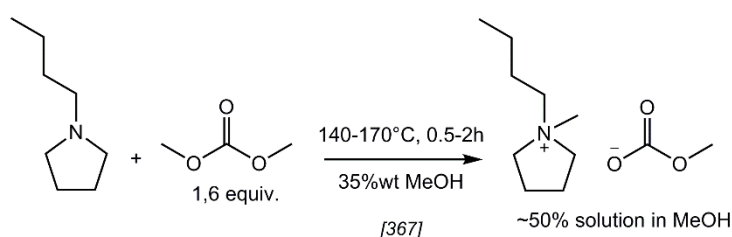
4427-92-3	4-phenyl-1,3-dioxol-2-one			-	-417.4
2171-74-6	1,3-benzodioxol-2-one			-373.2	-369.9
7570-02-7	diethenyl carbonate			-379.5	-378.3
931-40-8	glycerol carbonate			-	-703.3

<sup>a</sup> Calc. from the experimental value  $\Delta_f H_m^\circ$  (liq, 298 K) =  $-459.9 \pm 2.1$  kJ·mol<sup>-1</sup> and the enthalpy of vaporization (Table 7).

### 3.1.5 Development of Continuous Flow Method for Ultra-Pure Ionic Liquids

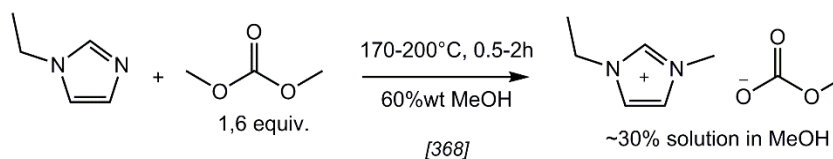
Being a manufacturer of ionic liquids, proionic GmbH recognizes a significantly increasing demand on high purity ionic liquids within the last years, which results from a growing number of ionic liquid based high-tech applications e.g. in electronics, energy storage, nanotechnology, dye sensitized solar cells, functional materials etc. Continuous flow (CF) processes - especially those using microstructured devices - are known to be very effective in organic synthesis: They allow improved and precise heat management, safe handling of aggressive chemicals even under high pressure and temperature, superior mass transfer rates, easier scale up and frequently result in significant process intensification with enhanced yield, selectivity and purity (150). Such improved processes are known for the synthesis and application of ILs as well (151), which encouraged the author and coauthors to evaluate the CBILS<sup>®</sup> process under CF conditions and to publish the results, see 3.4.6 “Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS<sup>®</sup>): Development of Continuous Flow Method for Preparation of Ultra-Pure Ionic Liquids”, page 279.

As described in detail in the chapters 3.1.1 - 3.1.2, the crucial step in the CBILS<sup>®</sup> process from a purity point of view, is the formation of the quaternized alkyl- or arylcarbonate intermediate, which is then reacted with *Brønsted* acids to the final ionic liquid. For high-tech applications of ultra-pure ionic liquids, imidazolium and pyrrolidinium based structures are of great importance, that is why the author has chosen to investigate the synthesis of the intermediates 1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate (BMPyr-MC) and 1-ethyl-3-methyl-imidazolium methylcarbonate (EMIM-MC) under batch and continuous flow conditions; both of these methylcarbonates are fully commercialized products at proionic GmbH.



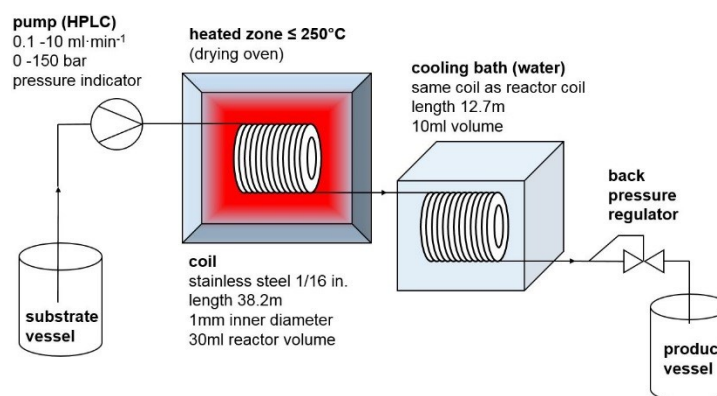
Scheme 18: Synthesis of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate





Scheme 19: Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate

Scheme 18 and Scheme 19 show the reaction conditions for the synthesis of very pure BMPyr-MC and EMIM-MC investigated in this work, which are obtained as stable solutions in methanol (MeOH) in typical concentrations as being used for commercial products. Starting materials were 1-butylpyrrolidine (BPyr) and 1-ethylimidazole (EI) as nucleophilic bases and dimethylcarbonate (DMC) as methylating agent. Since BPyr is more reactive than EI, reaction temperatures were 30 °C higher for the latter to realize residence times of 0.5 to 2 hours. The high amount of 35 %w to 60 %w of methanol as solvent is necessary, to suppress the formation of by-products to reach high qualities; however, this does result in a negative impact on the space-time yields of these reactions. Substrate mixtures and products mixtures of both reactions are homogeneous, so the used setup for the continuous flow (CF) experiments was rather simple, see Scheme 20: The substrate mixture was pumped using a standard HPLC pump with pressure indicator at flow rates between 0.1 and 10 ml·min<sup>-1</sup> and pressures of up to 150 bar through a stainless steel coil, which was heated inside a standard drying oven with an accuracy of  $\pm 1$  K. The reaction mixture was cooled down in a second coil submerged in a water bath. To adjust the pressure a back-pressure regulator with  $p_{\text{max}} = 175$  bar was used.



Scheme 20: Schematic of the continuous flow setup

For batch experiments vials equipped with PTFE coated stir bars, PTFE seals and PEEK screw caps were used, which resist 20 bar pressure and 170 °C; the volume of these vials were filled up with substrate mixture by 80 %. Heating occurred in a thermostated,

massive aluminum block. Reaction mixtures were characterized using HPLC-UV-CAD (CAD = Charged Aerosol Detector), Ion Chromatography (IC), Karl-Fisher Coulometry (KFC) and alkalimetric or acidimetric titration methods (details see 3.4.6, page 279, supporting information).

Table 13: Batch vs. continuous flow synthesis of BMPyr-MC

no.	mode	$T$ [ °C]	$t$ [min]	BPyr [%wt]	BMPyr-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	Batch	130	30	22.52	13.72	26.3	0.20
2	Batch	130	60	14.86	25.13	49.8	0.18
3	Batch	130	120	7.74	38.33	74.4	0.14
4	Batch	170	30	0.27	51.05	99.1	0.73
5	Batch	170	60	0.21	52.13	99.3	0.37
6	Batch	170	120	0.17	52.51	99.5	0.19
7	CF	130	30	13.66	27.58	54.2	0.52
8	CF	130	60	6.67	36.52	76.2	0.35
9	CF	170	30	0.04	48.90	99.9	0.93
10	CF	170	60	0.03	51.57	99.9	0.49

Continuous flow (CF), reaction temperature ( $T$ ) and duration ( $t$ ), educt 1-butylpyrrolidine (BPyr), product 1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate (BMPyr-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Pressure 50 bar for all CF experiments. Sum of impurities <0.1 %wt.

Table 13 shows the results for batch and CF synthesis of BMPyr-MC: In general CF reactions compared to batch reactions of identical conditions show conversion rates increased by a factor of 1.5 to 2.0 and space-time yields improved by a factor of 1.3 to 2.6. As we are interested in very high qualities, residual starting material BPyr at concentrations as low as only several 100 ppm are highly attractive, as demonstrated in CF reactions no. 9 and 10: Under batch conditions, these low concentrations cannot be reached even after 120 min at 170 °C; compared to reaction no. 9, the residual starting material in no. 6 is with 1700 ppm at a 4-fold level even after a 4-fold reaction time and the space-time yield is smaller by a factor of 4.9.

Table 14: Batch vs. continuous flow synthesis of EMIM-MC

no.	mode	$T$ [ °C]	$t$ [min]	EI [%wt]	EMIM-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	Batch	170	30	13.52	4.89	15.7	0.065
2	Batch	170	60	11.59	10.33	31.5	0.069
3	Batch	170	120	6.31	21.34	63.6	0.071
4	CF	170	30	8.92	14.05	44.9	0.25
5	CF	170	60	4.82	21.56	69.8	0.19
6	CF	200	120	0.16	32.83	99.1	0.15

Continuous flow (CF), reaction temperature ( $T$ ) and duration ( $t$ ), educt 1-ethylimidazole (EI), product 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate (EMIM-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Sum of impurities <0.1 %wt. Pressure 100 bar for all CF experiments.

For the synthesis of EMIM-MC, results are similar as shown in Table 14: Here conversion rates between CF and batch reactions differ by factors of 2 to 3 and space-time yields by factors of 2 to 4, with CF always being superior. In order to reach very low values of the starting material EI, harsher conditions compared to BMPyr-MC had to be applied, which reflects the lower reactivity of EI compared to BPyr: As shown in CF reaction no. 6, only a temperature of 200 °C and a residence time of 120 min led to a residual concentration of EI at an acceptable level of 1600 ppm. Due to the limited pressure and temperature resistance of the used vials, the experiment analogue to no. 6 could not be investigated under batch conditions.

A side reaction of DMC we are observing under the previously described reaction conditions, is the slow decarboxylation into the gases dimethylether and CO<sub>2</sub> under the basic conditions of the CBILS<sup>®</sup> process; a very similar reaction with pure DMC is described in literature to take place with a conversion rate of 4% at 200 °C and 6 h over solid K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst (152). Since DMC is used in excess of 0.6 equiv. and the side products are gases, this does not affect the synthesis of BMPyr-MC and EMIM-MC directly, but the volume of the formed gases reduce the actually available reaction volume in the continuous flow case.

Table 15: Continuous flow synthesis of EMIM-MC at different pressures.

no.	$T$ [ °C]	$p$ [bar]	EI [%wt]	EMIM-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	STY [%]
1	170	20	9.03	13.09	42.8	0.23	79
2	170	50	8.70	14.13	45.6	0.25	86
3	170	100	8.22	15.17	48.8	0.27	93
4	170	150	7.61	16.46	52.8	0.29	100
5	200	50	1.96	27.55	87.9	0.49	98
6	200	100	1.64	28.16	89.9	0.50	100
7	200	150	1.49	28.06	90.7	0.50	100

Residence time 30 min. for all experiments. Reaction temperature ( $T$ ) and pressure ( $p$ ); educt 1-ethylimidazole (EI), product 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate (EMIM-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Sum of impurities <0.1 %wt.

In order to suppress this volume loss to a minimum, the reaction performance was investigated under increased pressure: Table 15 shows the results for an EMIM-MC synthesis at pressures from 20 to 150 bar and temperatures of 170 °C and 200 °C; the residence time has been chosen to be 30 min, which results in unreacted EI levels of some %wt, which is still in the dynamic range of the reaction. It can be seen, that space-time yields for 170 °C differ between 0.29 kg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (100%) for 150 bar and 0.23 kg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (79%) for 20 bar, which is a relative difference of remarkable 21%. The trend of these STY-changes with pressure follows a linear regression with  $R^2 = 0.997$ ,

which correlates to the expected compression of the formed gases dimethylether and CO<sub>2</sub> and subsequent increase of reaction volume.

All reaction products from systematic experiments listed in Table 13 - Table 15 were analyzed and showed to be very pure with some residual quantities of halides (IC) < 5 ppm, water (KFC) < 100 ppm and no other impurities detectable by HPLC-UV-CAD or IC (<0.1 %wt). However, to demonstrate applicability of the continuous flow method for the practical ionic liquid synthesis, a larger quantity (about 100g) of EMIM-MC solution in methanol was produced according to reaction-conditions no. 6, Table 14 and further reacted with exactly 1.000 equivalent of acetic acid having purity 99.96%. All volatiles were removed *in vacuo* by using thin film evaporator technology under industrially applicable molecular distillation conditions (153), see supporting information, Chapter 3.4.6, page 279. The resulting 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-OAc) was characterized by methods listed in Table 16 and showed excellent purity at the level of 99.5 %w to 99.9 %w, which - to our best knowledge - has never been reached before for this particular IL by other methods (154).

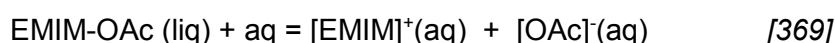
Table 16: Analytical data of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate sample

Analyte (method)	Results
OAc <sup>-</sup> calc. as EMIM-OAc (IC)	99.91 ± 0.05 % wt.
EMIM <sup>+</sup> calc. as EMIM-OAc (HPLC)	99.49 ± 0.07 % wt.
Starting material EI (HPLC)	not detected (< 500 ppm)
F <sup>-</sup> (IC)	not detected (< 5 ppm)
Cl <sup>-</sup> (IC)	not detected (< 5 ppm)
H <sub>2</sub> O (Karl Fisher coulometry)	304 ± 3 ppm
Color (acc. to Ph. Eur.)	G7 (almost colorless)

However, the precise determination of impurities in ionic liquids is a challenging task (155). Each of the analytic methods applied, have limited specificity and sensitivity and have inherent “blind spots” outside these limits. In order to **avoid ambiguity** with the **total amount** of impurities in the ultra-pure sample of EMIM-OAc, two additional calorimetric methods have been applied in this work: **High-precision combustion calorimetry** (156) and **high precision solution calorimetry** (157). The main idea for this double-check of the EMIM-OAc purity is, that both classical calorimetric methods are extremely sensitive to the total amount of impurities. Especially sensitive is the combustion calorimetry, where the purity requirements for the sample used is conventionally ≥ 99.9 %wt. Moreover, for this method the amount of low-molecular weight impurities even at the level of 0.05 - 0.1 %wt. can dramatically affect the result. The solution calorimetry is also very sensitive, but for this method total amounts of residual ionic species and water are more distracting. The final experimental result from the combustion and the solution calorimetry, which is relevant to the purpose of this

study, is the liquid state standard molar enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$ . This thermodynamic property obtained for EMIM-OAc from two independent calorimetric methods is expected to be essentially the same, provided that the sample taken for experiments is of impeccable purity as it stated in Table 16.

Combustion experiments with ultra-pure EMIM-OAc were performed with an isoperibolic calorimeter with a static bomb and a stirred water bath, for details see Chapter 3.4.6, page 279 and (156). The resulting value  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -450.1 \pm 2.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  can now be compared with those obtained from the solution calorimetry. Molar enthalpy of solution of the ultra-pure EMIM-OAc was measured with a commercial LKB 8700-2 isoperibol solution calorimeter. The standard molar enthalpy of dissolution  $\Delta_{\text{sol}} H_m$  was derived from five experiments. The process of dissolution of EMIM-OAc in water is ascribed for the following reaction:



The enthalpy of this reaction is defined as enthalpy of solution and the value  $\Delta_{\text{sol}} H_m = -(50.0 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  was measured in this work by using solution calorimetry. According to the Hess's Law this enthalpy of solution is also calculated over the enthalpies of formation of the reaction participants:

$$\Delta_{\text{sol}} H_m = \Delta_f H_m^\circ [\text{EMIM}]^+(\text{aq}) + \Delta_f H_m^\circ [\text{OAc}]^-(\text{aq}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) \quad \{4\}$$

From the equation {4} the enthalpy of formation of EMIM-OAc can be derived with the known enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ [\text{EMIM}]^+(\text{aq}) = -(13.2 \pm 2.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of the EMIM<sup>+</sup> cation (158) and the  $\Delta_f H_m^\circ [\text{OAc}]^-(\text{aq}) = -(486.0 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of the acetate anion (159). The resulting enthalpy of formation of EMIM-OAc  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(449.2 \pm 2.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  derived from the solution calorimetry experiments has been in **most excellent agreement** with those  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -450.1 \pm 2.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  measured by the combustion calorimetry. **This remarkable agreement is the convincing validation for the highest level of purity, achieved for the sample of EMIM-OAc, by using the CBILS® continuous flow method for synthesis of ultra-pure ionic liquids.**

A 1000-fold scale up experiment recently resulted in perfectly transferable reaction parameters. A simple tube reactor with a heated zone of 30 L (see Figure 5), operated at 195 °C and a backpressure of 100 bar, showed a space-time yield of  $0.14 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  of very pure EMIM-MC, which correlates to a productivity of  $4.2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . A similar batch process operated in a 200 L pressure autoclave at 150 °C and a resulting pressure of 16 bar, delivered a space-time yield of only  $0.0046 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  and a productivity of  $0.93 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  of EMIM-MC with somewhat worse quality. Due to the limited pressure maximum

in the autoclave, a direct comparison between batch and CF at identical temperatures was not possible; however, an almost 5-fold difference in productivity despite a 6-fold smaller CF-reactor volume indicates the advantage of CF over a batch-process. From an investment point of view it is clear, that a technical production of CBILS® ionic liquids will be cheaper based on a CF process in order to realize the same productivity. As a result we expect to commercialize ultra-pure ionic liquids at proionic GmbH in larger scale in the nearest future.



Figure 5: 30 L / 100 bar continuous flow reactor and 200 L / 16 bar autoclave at proionic GmbH

### 3.1.6 CBILS<sup>®</sup> Versus State of the Art and 12 Principles of Green Chemistry

Looking back on chapter 2. “*Objectives*” on page 19 the following targets were achieved by the development of the CBILS<sup>®</sup>-synthesis route:

- a. No use of toxic and carcinogenic alkylating agents, no effort to control such residues in the final product.
- b. CBILS<sup>®</sup> works without use of halogen compounds: Very low concentration of typically less than 5 ppm halides in the final product<sup>14</sup>, no halide induced corrosion problems, no effort to remove halides.
- c. No production of waste in theory, especially not one molecular equivalent as in conventional synthesis. In reality at ton scale, the generation of low waste quantities is unavoidable due to minor losses and decomposition of chemicals in the recycling steps. At present generation of one molar equivalent of CO<sub>2</sub>, but realistic option for recycling of formed CO<sub>2</sub> to dialkylcarbonates in the near future.
- d. No metathesis reaction but simple and quick *Broensted* acid base neutralization reactions instead; reactivity can perfectly be predicted by p*K*<sub>a</sub> values; no large consumption of organic solvents, no need to dry starting materials.
- e. In contrast to metathesis reactions, the performance is driven by the shift of the *Broensted* acid base neutralization reaction to the product side, which always results in a 100 % conversion, due to release of formed CO<sub>2</sub>.
- f. Good or poor water solubility of starting materials does not influence the CBILS<sup>®</sup> reaction, no need for ion exchange resins.
- g. Equilibrium of ion exchange reactions is not of importance, no ion exchange reactions needed.
- h. Costs of and incompatibility with ion exchange resins not of importance, no ion exchange reactions needed.

The “**12 Principles of Green Chemistry**” have been published by P.T. Anastas, J.C. Warner in the year 1998 (114) and show a strategy how to design chemical production processes safer and greener. In this context the CBILS<sup>®</sup> route for producing ionic liquids industrially, has been evaluated to meet most of these principles, see 4.2 “*Evaluation of CBILS<sup>®</sup> according to the 12 Principles of Green Chemistry*”.

---

<sup>14</sup> Source: Impurities of the starting materials

### 3.3 Applications of CBILS®

In chapter 3.1 “*Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®)*” the synthetic fundamentals and methodologies of the *Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis* and supporting *ab initio* computation methods were introduced. In the following section some selected examples of application examples are presented.

#### 3.3.1 Chemisorption of CO<sub>2</sub> in 1,3-Dialkylimidazolium Acetates

As stated in the previous sections it is quite easy to synthesize ionic liquids with highly coordinating anions - such as acetate anions - via the CBILS® route by adding simply one molar equivalent of a conjugated *Brønsted* acid – e.g. acetic acid - to the corresponding quaternary methylcarbonate precursor and removing solvent *in vacuo*. In contrast to this, it is quite difficult and costly to synthesize acetate ionic liquids conventionally by e.g. quaternary chloride based precursors and following metathesis reaction due to a low driving force of the highly coordinating chloride anion to exchange against the as well highly coordinating acetate anion, resulting in a disfavored equilibrium. Therefore the resulting conventional acetate ionic liquids contain chloride in the range of up to several thousand ppm (160), as to be expected (161). This fact led the company BASF SE to buy a CBILS® license from proionic GmbH and to produce large quantities of chloride free 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-OAc) after this method. EMIM-OAc is used by BASF SE for the **dissolution of cellulose in order to spin CELLIONICS™ cellulose fibers** (162)<sup>15</sup>. EMIM-OAc breaks the intermolecular hydrogen bonds of the cellulose polymer strings to form even stronger hydrogen bonds (163) (164) with them. The formed solution of cellulose can be spun into a water bath to form the fibers, whereupon the water molecules are interacting stronger with the ionic liquid than cellulose does, forming new intermolecular hydrogen bonds between the cellulose strings.

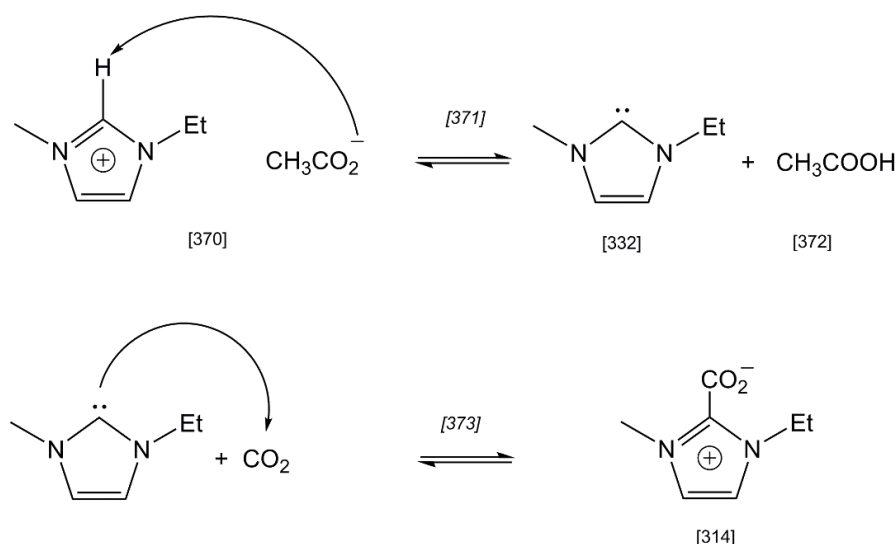
The same strong hydrogen bonds are crucial in the well-known **absorption of carbon dioxide in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids**: The absorption of CO<sub>2</sub> in ionic liquids is of high interest in order to capture it e.g. from flue gas of caloric power stations. This absorption of CO<sub>2</sub> was investigated and our results were reported in *Angewandte Chemie Int. Ed.* (see 3.4.7 “*Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids*”).

The generally accepted mechanism so far was published by *E.J. Meginn* (165) in 2005 (see Scheme 21) and shows a carbene intermediate [332], formed via the abstraction of the EMIM<sup>+</sup>-H(2) by the basic acetate anion in reaction [371]. This nucleophile carbene intermediate attacks the electrophile CO<sub>2</sub> [373] and forms the corresponding 2-carboxylate [314].

---

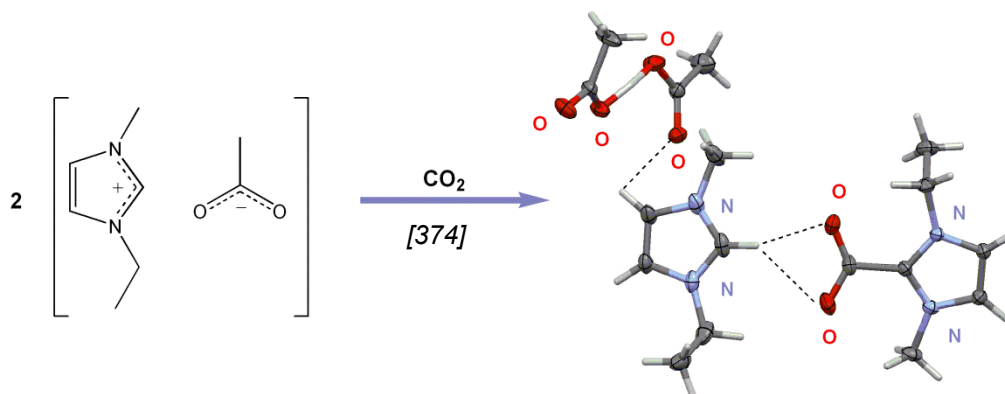
<sup>15</sup> “CELLIONICS” is a trade mark of BASF SE





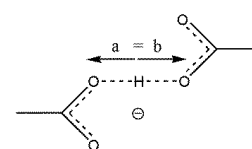
Scheme 21: *Meginn* mechanism of CO<sub>2</sub> uptake in EMIM acetate

This mechanism predicts a theoretical CO<sub>2</sub> uptake of 1 molar equivalent, but in our labs only a maximum of 0.5 molar equivalents of uptake was found and quite a large quantity of an unexpected white, crystalline precipitate, which was not formed in the presence of larger quantities (more than 1000 ppm) of chloride ions. This precipitate was investigated by means of single-crystal X-ray diffraction and delivered direct experimental evidence of an unexpected structure:



Scheme 22: Improved mechanism of CO<sub>2</sub> uptake in EMIM-acetate

Scheme 22 shows the ORTEP-diagram found and the improved CO<sub>2</sub> uptake mechanism; the 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate forms strong hydrogen bonds with the H(2) of an untouched 1-ethyl-3-methylimidazolium cation. However, the key compound is a dimeric acetate anion consisting of the reaction product acetic acid [372] and acetate: Scheme 23 shows this H(OAc)<sub>2</sub><sup>-</sup> anion. The ORTEP diagram clearly proofs the acidic hydrogen atom of the former acetic acid molecule to be shared by two acetate anions by very strong hydrogen



Scheme 23: Dimeric acetate anion

Scheme 23 shows this H(OAc)<sub>2</sub><sup>-</sup> anion. The ORTEP diagram clearly proofs the acidic hydrogen atom of the former acetic acid molecule to be shared by two acetate anions by very strong hydrogen

bonds. This hydrogen atom does not react with e.g. added 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate, which states it to be no longer acidic. It can be concluded, that its reactivity to protonate the carbene intermediate [332] has decreased as well, keeping the concentration of reactive carbenes at a high level. In summary the formation of acetic acid complexed to its dimeric  $\text{H}(\text{OAc})_2^-$  form is proposed to be the driving force for the  $\text{CO}_2$  uptake of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Dimeric and oligomeric forms of acetate in mixtures of acetate based ionic liquids with acetic acid were first reported by the working groups of Seddon and MacFarlane in 2008 (166). The new mechanism shown is consistent with the observation of 0.5 molar equivalent  $\text{CO}_2$  uptake.

### 3.3.2 Measurement of fundamental thermochemical ionic liquid data

As already outlined in chapter 3.1.5 “*Development of Continuous Flow Method for Ultra-Pure Ionic Liquids*”, it is of essential importance to have access to highly pure samples in order to get reliable results for fundamental thermochemical measurements. Using the CBILS®-methodology, such samples were prepared, purified and investigated together with the Thermochemical Lab in Rostock and the results were published in two papers:

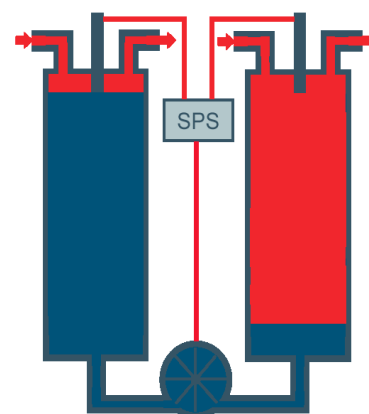
A first paper (see 3.4.8 “*Thermochemistry of ammonium based ionic liquids: Tetra-alkyl ammonium nitrates – Experiments and computations*”) shows the results for molar enthalpies of formation of a series of tetraalkylammonium nitrates, using combustion calorimetry. Thermal properties were studied using differential scanning calorimetry. First-principles calculations of the enthalpy of formation in the gaseous phase have been performed for the ionic species using the G3MP2 theory. The combination of these methods allowed to obtain a broad scope of thermodynamic data including *enthalpy of formation* in the gaseous and liquid phase, *enthalpy of phase transition*, *enthalpy of vaporization* and *enthalpy of formation* of aqueous tetra-alkyl ammonium ions  $[\text{R}_4\text{N}]^+(\text{aq})$ ; this data are valuable for testing *first-principles* procedures and molecular dynamic simulations techniques in order to understand thermodynamic properties of ionic liquids on a molecular level. Enthalpies of formation of  $[\text{R}_4\text{N}]^+(\text{aq})$  derived in this work are useful for prediction of thermochemical properties of ammonium based ionic liquids in general. The described procedure also opens several thermochemical options to obtain values required for the *Born-Fajans-Haber* cycles for ionic liquids (167) (168) (169).

In a second paper (see 3.4.9 “*Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data.*”) the enthalpy of vaporization data of a homologous series of 1-n-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide ionic liquids ( $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ) compiled from literature show an embarrassing disarray. New experimental data based on quartz crystal microbalance techniques, thermogravimetric analyses and molecular dynamics simulation presented, demonstrate a clear linear dependence of ionic liquid vaporization enthalpies on the alkyl chain length  $n$  of the

$C_nMIM^+$ -cation; the  $CH_2$  group increment for experimental and computational methods were in good accordance being in the range of  $3.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the former and  $3.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the latter, resulting in equations  $\Delta_l^g H_{m,exp}^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 115.7 + 3.89\cdot n$  and  $\Delta_l^g H_{m,comp}^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 124.8 + 3.65\cdot n$ . The  $CH_2$  group vaporization enthalpy increment differs from molecular substances, which are typically in the range of  $4.5$  to  $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ambiguity of the procedure for extrapolation of vaporization enthalpies to the reference temperature  $298 \text{ K}$  was found to be a major source of the discrepancies among previous literature data sets. Two simple methods for temperature adjustment of vaporization enthalpies have been suggested, based on a linear, chain length dependent empirical correlation for  $\Delta_l^g C_{p,m}^\circ$ . The published vaporization enthalpies are valuable for evaluation of  $[C_nMIM][NTf_2]$  ionic liquids as thermofluids, development of liquid state theories and validating intermolecular potential functions used in molecular modeling of these liquids.

### 3.3.3 The “ion compressor” - first commercialized engineering application

The worldwide first commercialized application of an engineering ionic liquid is the liquid piston of the so called “ion compressor” (170) (171) (172). This ionic liquid piston was invented and developed by the author at proionic GmbH for the German company Linde AG and is used as an operating fluid to compress hydrogen gas up to  $1000 \text{ bar}$  for automotive fuel systems, see 3.4.10 “Patent: Liquid for Compressing a Gaseous Medium and Use of the Same” at page 353. It was mandatory for this hydraulic facility with a number of steel and nonferrous metal materials to guarantee a low chloride content in the operating ionic liquid, which could be handled easily using the CBILS® route. The ionic liquid piston is pumped oscillating between two or more cylinders and has a direct contact to the gas phase (see Scheme 24). The typically very low compressibility (173), virtually none existing vapor pressure (58) and low gas solubility of hydrogen gas (174) in the chosen ionic liquids were the drivers to develop such an unusual compressor setup. As a result the **number of mechanical moving parts** in the core construction **decreased** from originally **over 500** (conventional compressor) down to an **incredible low number of eight**; the total **energy consumption** could be **reduced by 25%**. Since a liquid piston can be cooled very efficiently, the compression takes place **quasi isothermal**, a “fulfilled dream” for every engineer. Finally a liquid piston is easy to maintain since there are no sealing or friction problems with the cylinder’s wall.



Scheme 24: Liquid Piston of Linde Ion Compressor (with permission from Linde AG)

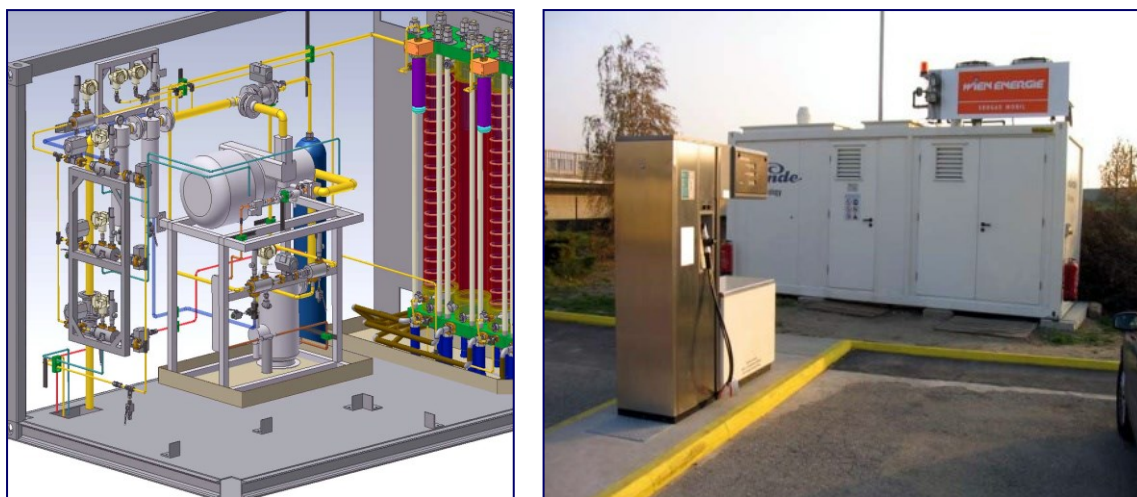
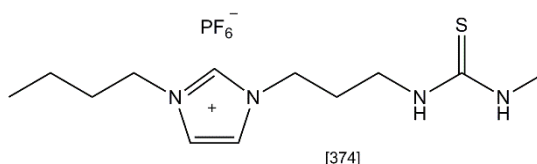


Figure 6: Linde Ion Compressor Prototype, working since 2006

### 3.3.4 Novel task specific ionic liquids for heavy metal extraction

So called “**Task Specific Ionic Liquids**” for the **selective liquid/liquid extraction of heavy metals** from aqueous systems where first published by *Robin D. Rogers* and *James Davis Jr.* et al. in the year 2001 (175). Functionalized imidazolium cations with thioether, urea or thiourea derivatized side chains acted as metal ligating moieties whereas the  $\text{PF}_6^-$  anions provided the desired water immiscibility ([374], Scheme 25). Nernst distribution ratios were reported for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  to be  $\leq 380$  over a large pH range.

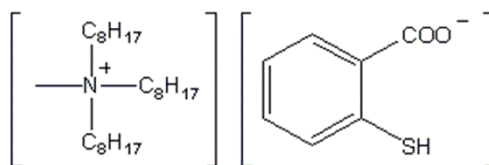


Scheme 25: Thiourea derivatized ionic liquid

These ionic liquids were the first to contain specific functionalities to enable well defined chemical properties and were therefore called “task specific”. However, these pioneering ionic liquids showed some major drawbacks: The hexafluorophosphate anion is known to be quite unstable against hydrolysis and produces toxic and corrosive HF or fluorides (176). The disposal of these fluorine compounds is expensive and problematic. The synthesis at larger scale is complicated, starting materials are expensive.

It was obvious, that the functionalization of an IL would be much easier by combining hydrophobic cations with commercially available, functionalized anions instead of functionalized cations. This could be achieved easily via reaction of sulfur containing acids with hydrophobic quaternary CBILS<sup>®</sup> methylcarbonates, such as e.g. thiolactic,

thiobenzoic or thiosalicylic acid with trioctylmethylammonium (TOMA) methylcarbonate (see Scheme 26):



[375]

Scheme 26: The Task Specific Ionic Liquid  
Trioctylmethylammonium-thiosalicylate (TOMATS)

TOMATS contains no fluorine and is absolutely stable to hydrolysis. It therefore does not release HF or fluorides, is not corrosive and much easier to dispose. The synthesis is simple, cheap and can be done at industrial scales. TOMATS was evaluated as medium for the extractive heavy metal decontamination of waste water and process water.

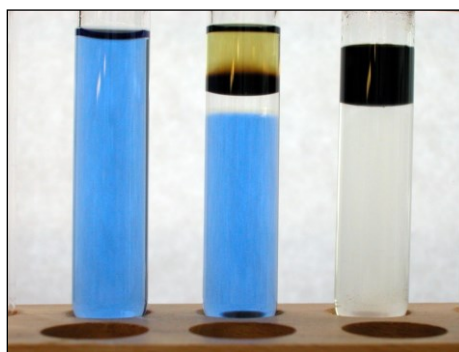


Figure 7: Reaction of TOMATS with a copper-complex

Figure 7 shows the reaction with a copper-tetramine solution, using normal test tubes. After addition of TOMATS and waiting some time without shaking, nice diffusion zones can be seen (middle tube). After shaking and phase separation (right tube) the aqueous phase is free of copper whereas the ionic liquid phase has completely changed its color and contains all the metal. The concentrations of diverse heavy metals in aqueous solution were measured before the extraction ( $c_0$ ) and after the extraction ( $c$ ) using a GBC Avanta 906 flame AAS. Because the volume ratio ionic liquid to aqueous phase was 1:2 the Nernst distribution coefficient was calculated as

$$N = c_{IL} / c_{H_2O} = 2(c_0 - c) / c$$

Table 17 shows some typical values for these distribution coefficients measured after extraction with TOMATS: It shows extremely good distribution coefficients over a wide pH range, especially for the “classical” heavy metals like lead, cadmium and mercury.

Values  $>10^4$  indicate, that the concentration of metal was below the detection limit of the analytic method.

	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ag <sup>+</sup>
pH 7	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	2500	2500	$>10^4$	$>10^4$	1500	$>10^4$
pH 5	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	1000	1000	$>10^4$	$>10^4$	700	$>10^4$
pH 3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$			5000	1000	550	
pH 1	5000	5000	$>10^4$			3000	20	15	

Table 17: Nernst distribution coefficients for TOMATS

TOMATS was commercialized by proionic GmbH at a laboratory scale in cooperation with Sigma Aldrich GmbH. The encouraging results stimulated us to investigate the performance of TOMATS in **real matrices**: Three polluted aqueous samples and a solid sample – a so called “filter cake” from wastewater treatment of a municipal waste incineration plant – were investigated, the convincing results have been published by the author, see 3.4.11 *“Decontamination of Heavy Metal Polluted Process Water, Waste Water and Filter Cake with High Performance”*. This paper discusses **potential recycling** strategies as well. Inspired and based on these results, an extended, fundamental study of the *“Elimination of Priority Metals from Communal Waste Water”* was realized by *Bernhard K. Keppler* et al. and published by the Austrian Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management (177).

### 3.3.5 Desiccation of ambient air – HVAC applications

Drying of gases is of high interest for many industrial applications and a global billion Euro mass market. Among these gases ambient air is apparently the most important. The industrial **desiccation of ambient air** is applied for e.g. refrigerated warehouses, packing of deep frozen food, use of air as process gas and large building HVAC<sup>16</sup>-processes, just to mention some examples. Various technologies have been employed for H<sub>2</sub>O vapor removal including chemical solvents, physical solvents, adsorbents, absorbents and membranes. The most important traditional technique is the “liquid refrigerant expansion-contraction” air conditioning system based on compressor-machines, installed a hundred million-fold worldwide. Furthermore processes using **liquid desiccants** - such as aqueous lithium chloride (LiCl) and calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) solutions or triethylene glycol - are known, which directly contact a gas source of high humidity with an absorbent comprising the liquid desiccant. The contact inside these LDACs<sup>17</sup>, occurs at specific absorption conditions, to absorb the water vapor from the gas source and forming a water-absorbent complex. Afterwards, the gas - having a

<sup>16</sup> Heating, ventilation, air-condition

<sup>17</sup> Liquid desiccant air conditioner

reduced water vapor content - is recovered, and the amount of water in the water-absorbent complex is reduced, such as by heating, under specific desorption conditions (see Figure 8).

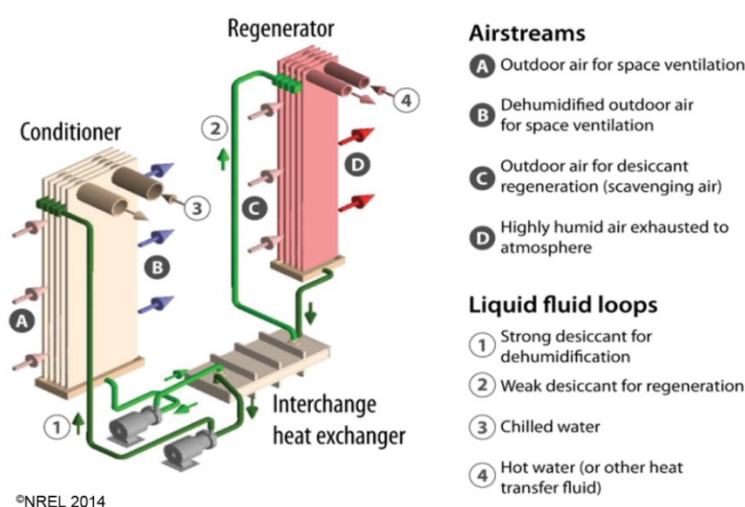


Figure 8: Core components of a low-flow LDAC

(reprinted with friendly permission of the US National Renewable Energy Laboratory (178)).

However, known liquid desiccants are corrosive or even very corrosive, harmful and may result in increased time and cost to manufacture and maintain devices for desiccating gasses, because of expensive construction materials – e.g. titanium (179) - needed. Another drawback is, that conventional liquid desiccants made of aqueous solutions of lithium- or calcium chloride – being solid inorganic salts – tend to precipitate out at high concentration or low temperature, which makes the system difficult to handle; liquid desiccants made of triethylene-glycol contaminate the ambient air due to the none neglectable volatility.

Having the CBILS®-route in hand, allowing the production of halogen free, non-corrosive, highly coordinating ionic liquids it was clear, that this would open a great opportunity to develop a **completely new ionic liquid desiccant technology**. Together with the world leading desiccant-dehumidification company *MUNTERS AB*, ionic liquids with superior properties were developed and patented, see 3.4.12 “*Patent: Liquid Sorbant, Method of Using a Liquid Sorbant and Device for Sorbing a Gas*”. There are many benefits of using ionic liquids as desiccants. Ionic liquids are liquid at all working conditions and, in many cases, ionic liquids are liquid at room temperature or even far below. Compared to LiCl and CaCl<sub>2</sub>, ionic liquids show very low corrosion, similar desorption temperature and enthalpies, good shape of the isotherms, are non-volatile and non-toxic.

A large number of ionic liquids were screened and evaluated against lithium chloride as reference. Figure 9 shows water uptake isotherms at 50 °C for LiCl, triethylmethylammonium acetate (IL1) and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (IL2)



and demonstrates the evident difference between the water uptake of solid LiCl and the two ionic liquids, which is in the range of 3-fold.

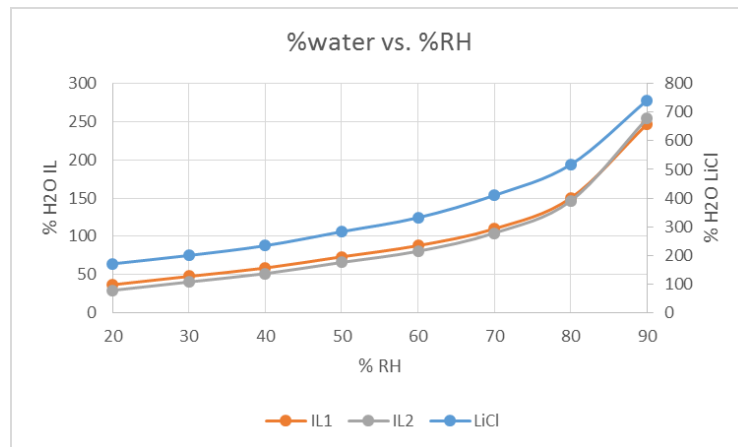


Figure 9: Water uptake isotherm for LiCl and two IL's at 50 °C

However, despite this big variation it is a.) the difference  $\Delta m$  in water uptake and release between the two typical working points of approx. 20 %RH (relative humidity) and 80 %RH of a LDAC-System and b.) the absorption and desorption kinetics, which is of importance for the operation of a desiccant dehumidifier; taking the kinetics into account, the result for the ionic liquids and LiCl are much closer; LiCl takes up a lot of water at approx. 80 %RH, but it absorbs water so strong, that it keeps a lot of the absorbed water at the desorption working point 20 %RH as well, which – for solid LiCl – is not reflected in Figure 9. In reality the process running in a commercial dehumidifier is driven by thermodynamic and by kinetic effects; uptake and release of water vapors in the absorption and desorption step depend extremely on the mass exchange phenomena at the surfaces involved. This is reflected perfectly in

Figure 10, which shows the change of absolute humidity  $\Delta x$  in grams water per kg of air:

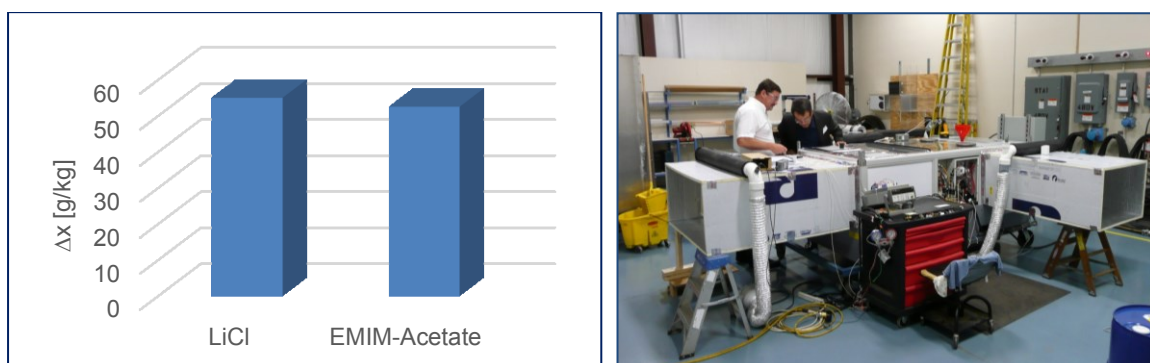


Figure 10: Performance of LiCl vs. EMIM-Acetate used in an ILDAC-pilot  
(with friendly permission of Munters SE)



Despite the disadvantageous thermodynamics as shown in Figure 9, the ionic liquid works in reality nearly as good as LiCl, but without the drawbacks of being extremely corrosive or getting potentially solid at low water content or low temperatures. So far the ILDAC (ionic liquid desiccant air conditioning) system was developed up to prototyping for large building units together with *Munters SE* and showed a reduced energy consumption of up to 30 % less compared to the state of the art.

### 3.3.6 High performance ionic liquid hydrogen carriers

A very **prominent energy carrier is hydrogen gas**, being a high energy density material<sup>18</sup>, which subsequently is used in fuel cells to convert it into electrical power with efficiencies of 60% (180). Hydrogen fuel cells – in contrast to e.g. methanol or methane fuel cells – nowadays show life cycles of more than 5000 hours, are ready for mass production and commercialized for automotive applications (e.g. *Toyota, Ford, Nissan, Mercedes*), stationary energy storage (e.g. *Ballard Power Systems Inc., McPhy Energy S.A.*), microfuelcells as replacement for batteries and as recharging units for smartphones and laptops (*BIC Inc.*) and other applications. As hydrogen is expected being a key material for future energy concepts, enormous efforts have been taken worldwide in the last decades to develop hydrogen based energy technologies. All these technologies require **sophisticated hydrogen storage concepts** in order to realize long operating cycles, especially for mobile applications.

Figure 11 shows a summary of the gravimetric and volumetric system storage capacities of modern hydrogen storage technologies. It has to be noted, that especially in mobile applications the volumetric storage capacity is even more important than the gravimetric capacity, since space is the more limiting factor than weight. The American Department of Energy (DOE) has defined storage capacities of 5.5 %w and 40 g/l H<sub>2</sub> as a goal for 2015 (181). The most developed storage system so far is **pressurized hydrogen** gas at 350 bars or 700 bars. A major drawback of pressurized hydrogen is obviously the need for a sophisticated, fail save and heavy duty high pressure system in order to fulfil the high safety requirements in storage, tanking, and transport logistics. Another drawback is the quite high energy required to pressurize H<sub>2</sub> on-site up to 700 bars, which is about 5% to 20% of its lower heating energy content (182) under real conditions.

**Liquid hydrogen** and **cryocompressed liquid hydrogen** at temperatures below - 240 °C show quite interesting storage capacities as well but here the very low temperature is the major challenge: Even a state of the art thermal insulation of the system causes a boil off loss of about 1 %w per day. The energy demand to liquefy H<sub>2</sub> gas on-site is very high as well and is in the region of 30 % to 40 % of its lower heating energy content. **C-sorbent** systems adsorb hydrogen gas on elementary carbon

---

<sup>18</sup> Lower heating values: Gasoline  $\approx$  12 kWh/kg, hydrogen = 33.3 kWh/kg

surfaces e.g. activated charcoal, carbon nanotubes or the like. Their storage capacity is limited.

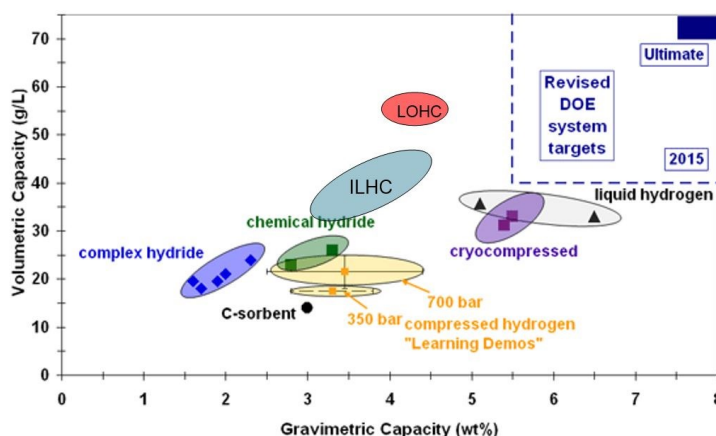


Figure 11: State of the art gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities and US-DOE goals for 2015 (183), amended by ILHC = Ionic Liquid Hydrogen Carrier and LOHC = Liquid Organic Hydrogen Carrier (with friendly permission by the US Department of Energy).

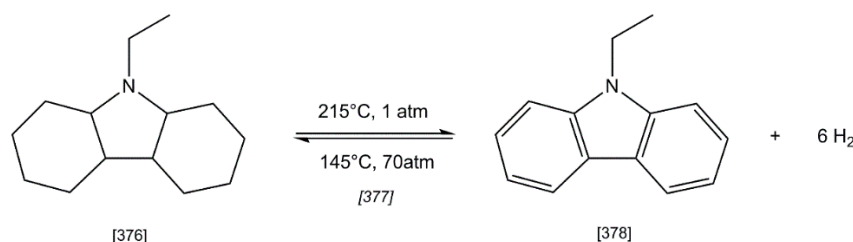
The storage technologies described so far deal with molecular hydrogen. Hydrogen can be stored bound chemically as well. Metal hydrides and the advanced **complex metal hydrides** are compounds between hydrogen and elementary metals (e.g. palladium, magnesium, lanthanum), intermetallic compounds and alloys (e.g. TiNi-Ti<sub>2</sub>Ni, Mg-Mg<sub>2</sub>Ni) or nanocrystalline light metal hydrides. All these metals and metal compounds are able to incorporate hydrogen into their crystal lattice reversibly. Drawbacks are quite low capacities, slow kinetics and high sorption/desorption temperatures, the benefit is especially the on board recycling.

**Chemical hydrides** are substances as boranates or alanates, such as NaBH<sub>4</sub> and NaAlH<sub>4</sub>, or hydrides such as CaH<sub>2</sub>, NaH, which release H<sub>2</sub> via hydrolysis reaction e.g.  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2$   $\Delta G = -300$  kJ/mol. Benefits are quite high available storage capacities and low reaction temperatures - room temperature or even lower. The major drawback is the high energy demand in off board recycling of the spent chemical hydride and the instability of liquid formulations with water; even a 26 %w NaBH<sub>4</sub> solution in 1 molar aqueous NaOH as stabilizer has a decomposition rate of 0,01 %/h at room temperature and 0,6 %/h at 60 °C (184). Anyway, such a - unfortunately instable - NaBH<sub>4</sub> solution is revolutionary, since compared to all other storage solutions described so far, it is liquid at ambient temperature and pressure and can be transported and stored using traditional logistics; this liquid is inflammable and releases hydrogen in contact with a suitable catalyst on demand and therefore is inherently safe. This concept of a liquid hydrogen storage system based on NaBH<sub>4</sub> has been developed and tested in the late 90'ties of the 20<sup>th</sup> century for automotive uses by Daimler-Chrysler AG; a minivan car called *Natrium*<sup>®</sup> <sup>19</sup> was equipped with fuel cells and a 200 liter tank for the sodium

<sup>19</sup> *Natrium*<sup>®</sup> is a registered trademark of Daimler-Chrysler

borohydride liquid. It had a range of 500 km and accelerated in 16 seconds from 0 to 100km/h (185). The instability of the liquid, precipitations of solid metaborates and the missing recycling concept stopped Daimler-Chrysler AG to continue this project.

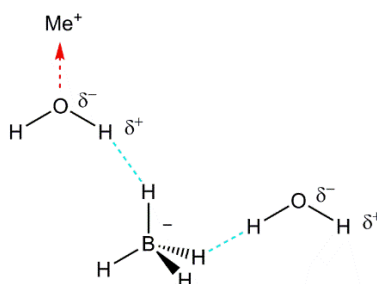
**Liquid organic hydrogen carriers (LOHC)** are organic substances with multiple, aromatic double bonds, which can be reduced with hydrogen in a reversible reaction to their saturated state:



Scheme 27: Liquid Organic Hydrogen Carrier based on N-Ethylcarbazole

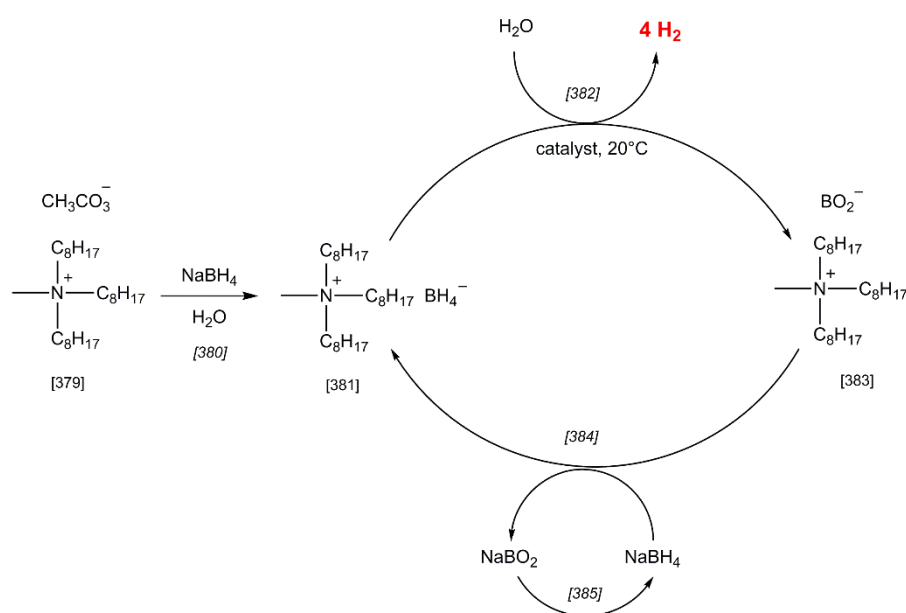
Scheme 27 shows a prominent LOHC based on N-Ethylcarbazole; this promising ambient liquid carrier system (186) (187) shows high gravimetric and volumetric storage capacity (see Figure 11, page 60). Drawbacks are the high temperatures ( $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) required for releasing the  $\text{H}_2$  in an endothermic reaction, high pressure and temperatures required for reloading the carrier, the flammability and the vapor pressure of the material, leading to contamination of the released hydrogen.

**Studying the thermal stability of alkali borohydrides** in our labs, the author found in agreement with a very few literature data available (188), that it increases in the order  $\text{LiBH}_4 < \text{NaBH}_4 < \text{KBH}_4 < \text{CsBH}_4$  or – in other words – it increases with increasing ion radius and decreasing charge density of the cation. The same order was found by the author when investigating the hydrolytic stability of these borohydrides. This effect might be explained by the increased local acidity of water molecules, forming hydrogen bonds to the alkali metal cations as shown in Scheme 28:



Scheme 28: Increased local acidity of water by interaction with Lewis-acidic metal cations  $\text{Me}^+$

Scheme 28 shows the water molecule solvation of the  $\text{BH}_4^-$ -anion: The negative charged hydrogen of the borohydride is forming hydrogen bonds to the partially positive charged proton of the water molecule. If an alkali metal cation  $\text{Me}^+$  is acting as a *Lewis* acid and binds to the oxygen of the same water molecule, negative charge will be attracted to this cation weakening the H-O bond and the water molecule will get more acidic. Borohydride is known to be hydrolytically instable forming hydrogen gas and metaborate, with an approx. 10-fold increase of the kinetics per decrease of one pH unit (184). The strength of the *Lewis* acidity of the alkali metal cations is a function of charge density, with  $\text{Li}^+$  being most and  $\text{Cs}^+$  being least *Lewis* acidic. However, this observation allows for assumption, that quaternary ammonium borohydrides – with even bigger cations – should have increased stability and might be liquid at room temperature, forming a new group of hydrogen storing materials, which were named “**Ionic Liquid Hydrogen Carriers (ILHC)**”. Using the CBILS<sup>®</sup> synthetic route, it was possible to involve the basic and therefore stabilizing (184) quaternary methylcarbonates to the desired quaternary borohydrides:



Scheme 29: Synthesis,  $\text{H}_2$  release and recycling of the TOMA- $\text{BH}_4$  / TOMA- $\text{BO}_2$  system

Scheme 29 shows the synthesis and application of trioctylmethylammonium borohydride (TOMA- $\text{BH}_4$ ) as an ILHC-model substance. Starting from the quaternary methylcarbonate [379], which is readily available via the CBILS<sup>®</sup> route and free of halogens<sup>20</sup>, the corresponding borohydride can be synthesized in a very simple ion exchange reaction [380]: The starting material [379] can be dissolved in water and reacts

<sup>20</sup> Halides are poisoning the hydrogen-release-catalyst

with one molar equivalent of sodium borohydride under spontaneous formation and phase separation of the water immiscible ILHC TOMA-BH<sub>4</sub> [381]. This material is **stable against hydrolysis**, shows a long term stability (years), a decomposition point of >>80 °C and it even withstands short (<15 min) expositions to temperatures as high as 150 °C. As a typical ionic liquid it **virtually has no vapor pressure** even at elevated temperatures and therefore is **inflammable** below its high thermal decomposition point; **consequently it is inherently safe**.

In order to release hydrogen gas from ILHC [381] on demand – e.g. in automotive vehicles – it is reacted with a small stoichiometric excess of water under catalysis of platinum or palladium,



forming hydrogen gas in a low exothermic reaction [382]. Since TOMA-BH<sub>4</sub> is water immiscible the catalytic system is designed as a three phase system with an emulsion ionic liquid / water (formed directly before H<sub>2</sub> release by mixing) and the solid catalyst:

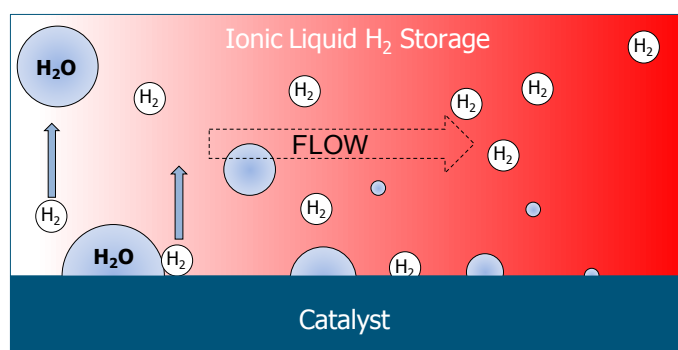


Figure 12: TOMA-BH<sub>4</sub> / water / catalyst three phase reaction system

Figure 12 shows the TOMA-BH<sub>4</sub> rich ionic liquid phase with emulsified water droplets on the left side, reacting with the solid catalyst surface, releasing hydrogen gas bubbles and forming the trioctylmethylammonium-metaborate (TOMA-BO<sub>2</sub>) rich phase on the right side. Similar to conditions of reaction [380], TOMA-BO<sub>2</sub> [383] can be reacted with aqueous solutions of NaBH<sub>4</sub> to recover TOMA-BH<sub>4</sub> [381] under formation of sodium metaborate NaBO<sub>2</sub> in a simple liquid ion exchange process [384]. The formed NaBO<sub>2</sub> is the industrial starting material to synthesize NaBH<sub>4</sub> and so the two cycles are closed. Summing up the TOMA-cation based technology, the TOMA-cation works as a “vehicle” for the borohydride anion, liquefying and stabilizing BH<sub>4</sub><sup>−</sup> and delivering hydrogen gas on demand.

From an energetical point of view the recycling process of sodium metaborate to the sodium borohydride is the crucial step of the technology. A number of processes, being state of the art – e.g. the *Schlesinger-Brown process* (189) (190) or the *Bayer process* (191) (192) – are operating globally in the 1000 tons/year magnitude and will be too

expensive for ILHC mass applications, mainly because of their high energy demand. In the last decade there was a growing interest for the production of sodium borohydride as hydrogen storing material from sodium metaborate at lower costs and a lot of papers were published and patents claimed (193).

Scheme 29 shows the ILHC-cycle on the example of the **model substance** trioctylmethylammonium borohydride (TOMA-BH<sub>4</sub>), which has a gravimetric capacity of 1,9%w and a volumetric capacity of 15 g/l hydrogen gas and could proof the principle in two industry projects together with *OMV E&P GmbH*, the *Technical University of Graz*, the *Montanistic University of Leoben* and *HyCentA Research GmbH*. This innovative technology was patented and granted internationally, see 3.4.13 “*Patent: Method of Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen*”. In the meantime the storage capacity of ILHC based on quaternary borohydrides could be improved exceeding 4 %w and 45 g/l hydrogen capacity (see “ILHC” in Figure 11); by reducing size and branching of the original TOMA-cation’s alkyl chains, the molecular weight decreased and the hydrogen storage capacity increased accordingly.

These improved ionic liquid hydrogen carriers are hydrophilic in contrast to TOMA-BH<sub>4</sub> and solid at room temperature; they had to be formulated with water or 1N sodium hydroxide solution in order to get a liquid phase. In contrast to TOMA-BH<sub>4</sub> shown in Figure 12, the water and the improved ionic liquid hydrogen carrier now formed a single, homogenous phase, which increased the hydrogen release kinetic at the catalyst surface by far. Again these improved ionic liquid formulations showed strongly increased hydrolytic stability compared to sodium borohydride:

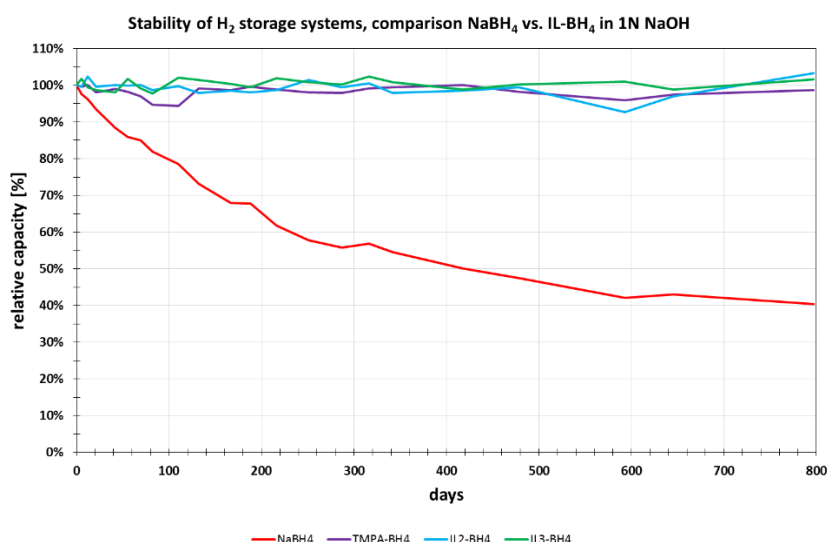


Figure 13: Decrease of hydrogen storage capacity of sodium borohydride and ionic liquid borohydride formulations<sup>21</sup> in 1N NaOH, all containing initially 3 %w H<sub>2</sub>, at room temperature.

<sup>21</sup> TMPA = trimethyl-iso-propylammonium; structure IL2, IL3 confidential property of proionic GmbH

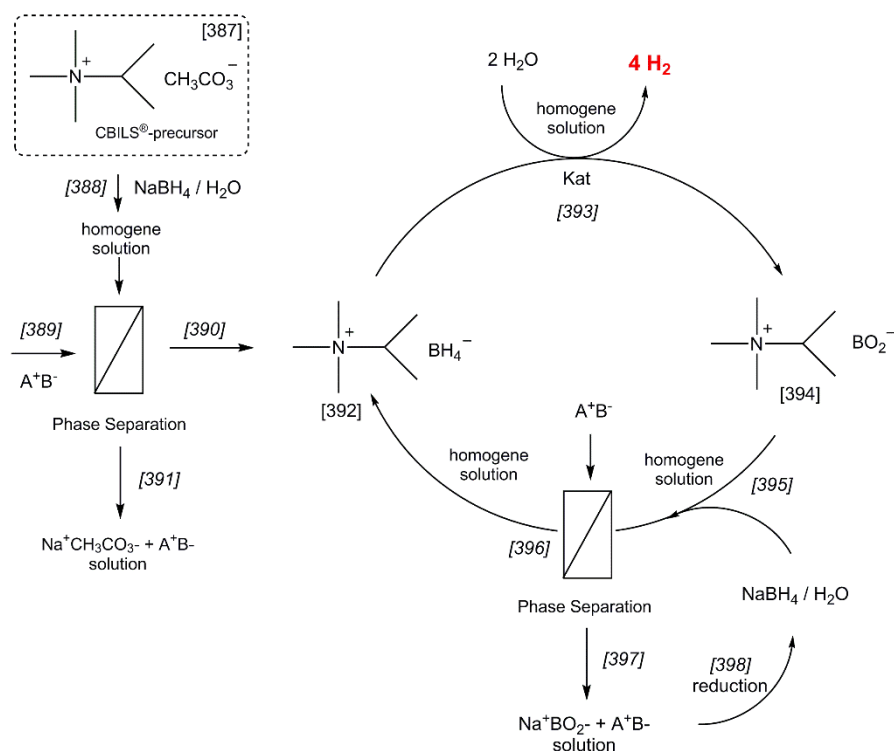
Figure 13 shows the decrease of hydrogen storage capacity of sodium borohydride and ionic liquid borohydride formulations in 1N NaOH at room temperature over a period of more than two years. The hydrogen capacities were determined by means of argentometric titrations and gasvolumetry. Within the borders of statistical errors it can be seen clearly, that the ionic liquid borohydride formulations show superior stability over sodium borohydride and hardly change their capacities over this long period of time, whereas the sodium borohydride formulation lost almost 60% of its initial hydrogen content.

Some highly efficient synthesis of low molecular weight imidazolium, piperidinium and pyrrolidinium based ionic liquid borohydrides were described in the literature using an interesting combination of liquid ammonia and chloromethane at 200 K as only feasible solvent system, developed by *Krossing* et al. (194). However, this procedure would not be competitive for industrial production. In our recent experimental work we have found, that such ionic liquid borohydrides can be synthesized in aqueous media at room temperature:

On example of a representative water soluble ionic liquid borohydride, Scheme 30 shows a typical reaction cycle: Starting from aqueous iso-propyl-trimethylammonium-methylcarbonate solution [387] as halide free<sup>22</sup> CBILS®-precursor, a solution of sodium borohydride in e.g. 1N NaOH is added under stirring and a homogeneous mixture is formed. Upon addition of a so called “*phase separation inducer*”  $A^+B^-$  (e.g. NaOH,  $K_2HPO_4$ ,  $NaBO_2$ , KCl,  $Na_2SO_4$  and other chaotropic salts, see 3.4.14) [389] the mixture splits spontaneously into two liquid phases [390] and [391], which can be decanted after settling. The bi-phasic system consist of the long term stable, aqueous iso-propyl-trimethylammonium borohydride solution [392] and the sodium methylcarbonate solution, containing the phase separation inducer [391]. To release hydrogen gas on demand, the product [392] is brought into contact with precious or non-precious metal catalysts based on Pt-Pd or Li-Co-W alloys at room temperature, by flowing through a reaction cell. The iso-propyl-trimethylammonium borohydride hydrolyses spontaneously forming  $H_2$  and the metaborate [394]. The metaborate can be recycled back to the borohydride in a process analog to the initial production process described above, again by addition of sodium borohydride solution under stirring, addition of a “*phase separation inducer*”  $A^+B^-$  and splitting the two phases [396] and [397]. The formed sodium metaborate is the industrial starting material to produce sodium borohydride (193), which closes both reaction cycles.

---

<sup>22</sup> Halide deactivates the catalyst used in [393] over long term and is corrosive.



Scheme 30: Synthesis, use and recycling of isopropyltrimethylammonium-borohydride as example for water soluble ionic liquid borohydrides.

It has to be noted, that in the processes described in Scheme 30, the **mixing behavior** of the liquid phases with water can be **switched on and off** by addition of the “phase separation inducer”. This opens the opportunity to keep the ionic liquid hydrogen carrier [392] homogenous in aqueous solution, to increase the hydrogen release rate in contact with the catalyst on the one hand. On the other hand, the ionic liquid hydrogen carrier gets water immiscible when needed, in order to use water as the reaction medium instead of organic solvents and isolate the product by easy phase separation instead of distillative work up. This procedure was patented and granted internationally, see 3.4.14 “Patent: Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen”.

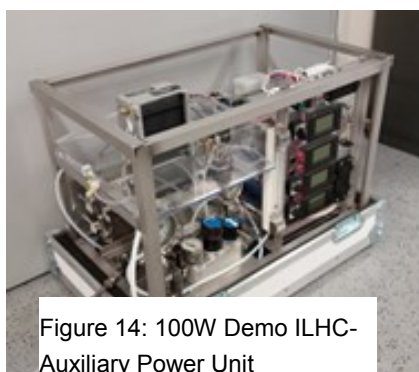


Figure 14: 100W Demo ILHC-Auxiliary Power Unit

The ILHC-technology has been successfully developed up to a demonstration stage (see Figure 14). The safety of the ILHC-storage for automotive applications has recently been demonstrated at *Fraunhofer ICT* in Germany (195), by applying extremely harsh conditions of a gunfire-test according to standards ISO 11119-3:2002 and NGV2:2007: This test is usually applied by car manufacturers in order to investigate the safety of compressed or cryogenic hydrogen or natural gas tank systems under a high velocity impact. The test setup included use of tracer ammunition (burning pyrotechnic charge in the base) and flame impingement (burning



propane gas enwrapping the tank) in order to ignite any produced hydrogen gas and aerosol. As confirmed by *Fraunhofer ICT*, the **ILHC-tank passed the validated test** without any signs of explosion or ignition (see Figure 15, burning tracer bullet passing from right to left).



Figure 15: Gun fire test, Nato DM21A3 tracer ammunition, high speed camera 10.000 fps

In conclusion, the ILHC-storage is liquid and non-pressurized at ambient conditions, non-flammable, long term stable, shock-proof, safe and shows system storage capacities comparable to the state of the art. Efforts in order to significantly bring down investment costs and operational costs of this storage are ongoing.

### 3.3.7 ILTEC®: Inherently safe cooling media for the metallurgical industry.<sup>23</sup>



Figure 16: Steel casting

The state of the art cooling medium in the metal producing and processing industry is still water, being cheap, effective and easily available. However, water has some major drawbacks: First, water cannot be operated at temperatures above  $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  due to vapor pressure restrictions. Metal surfaces of process-aggregates at this temperatures being in contact with common oven gases containing e.g.  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_x$ , run into danger of being heavily corroded by formation of liquid  $\text{SO}_3$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , due to falling below dew point. Refractories e.g. magnesite are running into danger of being hydrated at such low temperatures, which results in shorter lifecycles. Second, in case of accidental release of water with direct contact to molten metals at temperatures typically in the range of  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , physical steam-explosions and subsequent chemical detonating gas explosions in case of reductive metals, result in devastation of the aggregates and high risk of lethal injury of staff members (196).

<sup>23</sup> ILTEC® and IL-B2001® are registered trademarks of Mettop GmbH

In our experiments it was observed that certain types of **high-temperature stable ionic liquids** are destroyed in contact with the molten metals, but unexpectedly **do not explode** and show surprisingly mild reactivity (see Figure 18). This observation is valuable for using ionic liquids as inherently safe cooling media in the metallurgical industry and the invention was patented and granted internationally, see 3.4.15 “*Patent: Ionic liquids for Cooling in High Temperature Environments*”. It turned out, that the reactivity of ionic liquids with molten metals (explosive formation and ignition of gaseous decomposition products) correlates especially with the hydrogen content of the ionic liquids, which should be as low as possible and at least  $\leq 8,5\%w$ . Together with the Austrian company *Mettop GmbH*, this technology was jointly developed and **commercialized**: The high temperature cooling medium IL-B2001<sup>®23</sup> proofed it's applicability under real world, heavy industry conditions for almost two years now at several reference customers (see Figure 17) and is manufactured at proionic GmbH at ton-scale (197). It can be operated at 200 - 250 °C for years and overcomes all drawbacks of the cooling medium water listed above.<sup>24</sup> Applications based on the substitution of water include *tap holes, furnace roofs, off-gas junctions* and *anode furnace mouths*. Completely new applications - which could not be realized with water at all - include *furnace bottoms and side walls below bath level, tuyere zones, purging plugs, TSL lance tips* and *measurement lances*. A **low content of halides** – especially chloride and bromide – was **mandatory** for a controllable corrosion rate, which could be realized only by using the CBILS<sup>®</sup>-process. Preliminary, unpublished scientific results of the empirically observed performance of ILTEC<sup>®</sup> cooling media presume the formation of mainly non-gaseous reaction products of the ionic liquid with the metal-melt, explaining the observed low gas volume. In addition the mainly non-gaseous reaction products would explain, why fluorine containing ILTEC<sup>®</sup> ionic liquids form only traces of HF gas in contact with diverse molten metals at different temperatures, as confirmed in validated experiments; it is assumed, that most of the ionic liquid's fluorine forms nonvolatile metal fluorides instead of HF. In addition to the aforementioned it is assumed, that the low content of hydrogen atoms in the ionic liquid prevents the formation of hydrogen gas or hydrocarbons, which is supported by the observed low flame volume.

---

<sup>24</sup> Additional properties: Melting point  $<15^{\circ}\text{C}$ , density  $1.1352\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $200^{\circ}\text{C}$ ), vapour pressure  $8.5\text{ Pa}$  ( $200^{\circ}\text{C}$ ), viscosity  $2.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $170^{\circ}\text{C}$ ), volumetric heat capacity  $1.928\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1}$  ( $200^{\circ}\text{C}$ ), enthalpy of thermal decomposition:  $+690\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $T_{\text{Onset}} = 418^{\circ}\text{C}$  (TGA,  $2\text{K}/\text{min}$ , Ar), no flash point according to EU-Method A.9,

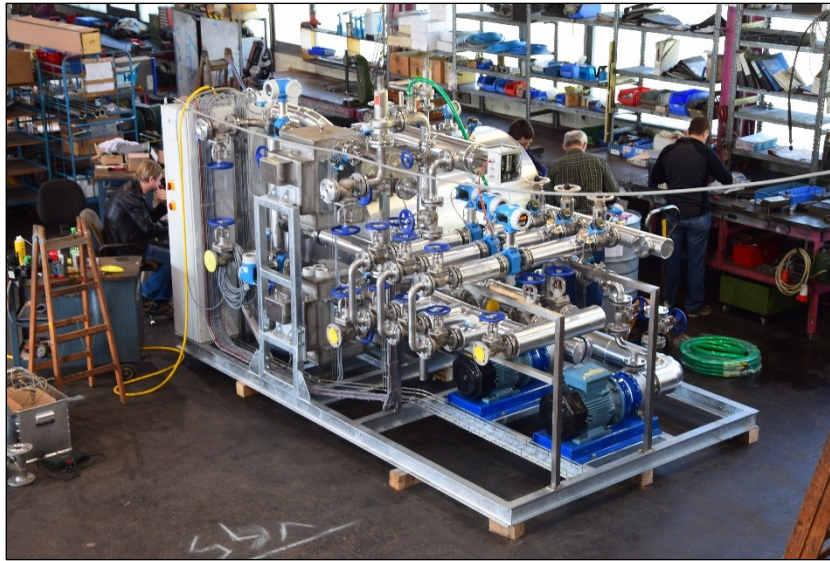


Figure 17: ILTEC® pumps and valves unit as installed at Nyrstar, Norway; side wall cooling of a zinc-oxide furnace, in operation since January 2015 (©Metttop GmbH, with friendly permission)



Figure 18: Experimental introduction of a large volume of IL-B2001® into 300 tons of molten copper at  $\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , demonstrating complete safeness.



## 3.4 Publications & Patents

### 3.4.1 Patent: Method for Producing Ionic Liquids, Ionic Solids or Mixtures Thereof

R. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch, W. Staber;  
*WO2005021484*; applied and granted in US and EP.

R.Kalb invented the basic concept of the claimed method; furthermore he performed all of the conceptual and practical experimental work and evaluated the vast majority of the results. He wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. März 2005 (10.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/021484 A2(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 211/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009296

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. August 2004 (19.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1351/2003 27. August 2003 (27.08.2003) AT

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: KALB, Roland [AT/AT]; Dresdnerstrasse 53/8, A-1020 Wien (AT). WESNER, Wolfgang [AT/AT]; Ramperstorffergasse 49/4, A-1050 Wien (AT). HERMANN, Robert [AT/AT]; Südtirolerstrasse 35, A-8600 Bruck/Mur (AT). KOTSCHAN, Michael [AT/AT]; M. Krenauerstrasse 14/30, A-8700 Leoben (AT). SCHELCH, Michael [AT/AT]; Leitnergasse 16/4, A-8010 Graz (AT). STABER, Wolfgang [AT/AT]; Franz-Liszt-Weg 1, A-8600 Bruck/Mur (AT).

(74) Anwalt: VINAZZER, Edith; Schönburgstrasse 11/7, A-1040 Wien (AT).

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IONIC LIQUIDS, IONIC SOLIDS OR MIXTURES THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN, IONISCHER FESTSTOFFE ODER GEMISCHE DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ionic liquids and ionic solids which takes recourse to a novel, especially modular production process. According to the inventive method, those salts from an ionic carbonate, hydrocarbonate or monoalkyl or monoaryl carbonate precursor (cationic synthesis module) are produced that comprise the desired quaternary ammonium, phosphonium, sulfonium or the analogous quaternary heteroaromatic cation. This precursor can be produced and stored efficiently and with a high degree of purity. The actual process for producing the desired ionic compound, which comprises the introduction of the desired anion, is, unlike generic production processes known so far, flexible, fast and generally applicable. In a preferred embodiment, the carbonate, hydrocarbonate or monoalkyl or monoaryl carbonate anion is completely removed in the form of a gaseous carbon dioxide by reaction with any Brønsted acid (anionic synthesis module) and is replaced by the anion that is conjugated to acid. The invention thus allows the production of a plurality of varied ionic liquids and ionic solids on the basis of any industrially producible ionic precursor in a fast and efficient manner (modular production method). In another embodiment, the same ionic carbonate precursors that comprise the desired quaternary ammonium, phosphonium, sulfonium, or analogous quaternary heteroaromatic cation are reacted with suitable metal salts (e.g. calcium, strontium, barium, zinc or manganese salts), whereby the carbonate anion of the precursor interacts with the metal cation to give a poorly soluble carbonate (e.g. calcium, strontium, barium, zinc or manganese carbonate) which is then precipitated. The carbonate anion of the ionic precursor is replaced (metathesis reaction) by the anion of the added suitable metal salt (anionic synthesis module) and the desired ionic compound can be isolated by filtration once the poorly soluble carbonates are removed.

(57) Zusammenfassung: Das erfindungsgemäße Verfahren zur Produktion ionischer Flüssigkeiten und ionischer Feststoffe umfasst einen neuen, insbesondere modularen Herstellungsprozess. Dabei werden diese organischen Salze aus einer ionischen Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Monoalkylbzw. Monoarylcarbonatvorstufe (Kationisches Synthesemodul) erzeugt, die das gewünschte quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder analoge quaternäre heteroaromatische Kation aufweist. Diese Vorstufe kann effizient und in hoher Reinheit produziert und gelagert werden. Der eigentliche Herstellungsprozeß der gewünschten ionischen Verbindung, der die Einführung des gewünschten Anions beinhaltet, gestaltet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Gegensatz zu bis dato üblichen Produktionsmethoden äußerst flexibel, schnell und allgemein anwendbar: In bevorzugter Ausführung wird das Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Monoalkyl- bzw. Monoarylcarbonat-Anion dabei durch Reaktion mit jeder beliebigen Brønstedt-Säure (Anionisches Synthesemodul) in Form gasförmigen Kohlendioxids restlos entfernt und gegen das zur Säure konjugierte Anion getauscht. Es kann daher aus jeder einzelnen - industriell herstellbaren - Ionischen Vorstufe schnell und effizient eine Vielzahl verschiedenster ionischer Flüssigkeiten und ionischer Feststoffe erzeugt werden (modulares Produktionsverfahren). In weiterer Ausführung werden dieselben ionischen Carbonatvorstufen, die das gewünschte quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder analoge quaternäre heteroaromatische Kation aufweisen, mit geeigneten Metallsalzen (z.B. Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangansalze) umgesetzt, wobei das Carbonat-Anion der Vorstufe mit dem Metallkation ein schwerlösliches Carbonat (z.B. Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangancarbonat) bildet und dieses ausfällt. Somit wird das Carbonat-Anion der ionischen Vorstufe gegen das Anion des zugesetzten geeigneten Metallsalzes (Anionisches Synthesemodul) getauscht (Metathese Reaktion) und nach Entfernung der schwerlöslichen Carbonate durch Filtration kann die gewünschte ionische Verbindung isoliert werden.

WO 2005/021484 A2



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



5     **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN, IONISCHER FESTSTOFFE ODER  
GEMISCHE DERSELBEN**

10    Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, ionischer Feststoffe oder Gemische derselben.

Ionische Verbindungen – Verbindungen, welche ionische Flüssigkeiten oder ionische Feststoffe sind - weisen äußerst interessante Eigenschaften auf, wie beispielsweise einen nicht messbaren  
15    Dampfdruck, einen sehr großen Liquidusbereich, gute elektrische Leitfähigkeit und ungewöhnliche Solvatations-Eigenschaften. Diese Eigenschaften prädestinieren sie für den Einsatz in verschiedenen Bereichen technischer Anwendungen. So können sie beispielsweise als Lösungsmittel (bei organischer und anorganischer Synthese im Allgemeinen, bei der Übergangsmetallkatalyse, der Biokatalyse, der Phasentransfer-Katalyse, bei Mehrphasen-  
20    Reaktionen, in der Photochemie, in der Polymersynthese und der Nanotechnologie), als Extraktionsmittel (bei der flüssig-flüssig- und der flüssig-gasförmigen-Extraktion im Allgemeinen, der Entschwefelung von Rohöl, der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, der Flüssigmembranextraktion), als Elektrolyte (in Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Solarzellen, Sensoren, in der Elektrochromie, der Galvanotechnik, in der elektrochemischen  
25    Metallbearbeitung, in der elektrochemischen Synthese im Allgemeinen, bei der elektroorganischen Synthese, der Nanotechnologie), als Schmierstoffe, als Thermofluidе, als Gele, als Reagenzien zur organischen Synthese, in der „Green Chemistry“ (Ersatz für Volatile Organic Compounds), als Antistatika, in Spezialanwendungen der Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie, Kapillarzonenelektrophorese), als Flüssigkristalle,  
30    etc. eingesetzt werden. Diesbezüglich wird beispielsweise auf „Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“ und „Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157“ verwiesen.

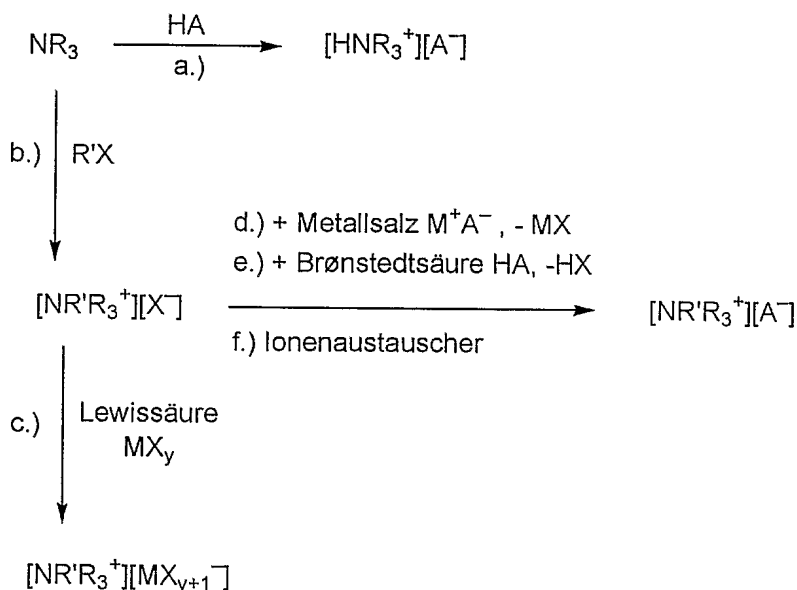
35    Die Optimierung der Eigenschaften für die jeweilige Anwendung kann in weiten Grenzen durch eine Variation der Struktur von Anion und Kation bzw. eine Variation ihrer Kombination erfolgen, was den ionischen Flüssigkeiten die Bezeichnung „Designer Solvents“ (siehe beispielsweise

Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37) eingebracht hat. In diesem Sinne wurden viele unsystematische Einzelsynthesen für die Herstellung ionischer Verbindungen im Labor- und Technikumsmaßstab entwickelt. Dementsprechend sind die Kosten der Produktion dieser Verbindungen extrem hoch und die Umsetzbarkeit im Industriemaßstab kaum realisierbar.

5

Die Produktion ionischer Flüssigkeiten ist bis dato beinahe ausschließlich im Labor- bzw. Technikumsmaßstab möglich, wobei es keine flexible, allgemein anwendbare und effiziente Synthesemethode gibt und insbesondere für beinahe jedes gewünschte Anion ein spezielles Verfahren zur Anwendung kommt. Ausgangsverbindungen dieser Synthesen sind im Allgemeinen alkyl- oder arylsubstituierte organische Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelnucleophile (Amine, Phosphine, Sulfide, Heteroaromaten). Die derzeit bekannten Synthesemethoden werden am Beispiel der Synthese quaternärer Ammoniumverbindungen (siehe nachstehende Abbildung 1) erläutert:

10



15

Abbildung 1

#### a. Brønstedt-Säure/Basenreaktion:

20

Ein Amin  $\text{R}_3\text{N}$  reagiert mit einer Protonensäure  $\text{HA}$  unter Bildung des Salzes  $[\text{R}_3\text{HN}^+][\text{A}^-]$ . Diese Darstellung ionischer Flüssigkeiten ist die älteste bekannte (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) und führt beispielsweise bei der Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure zur Bildung von Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von  $T_p = 13^\circ\text{C}$ . In diesem Fall ist das Kation nicht quaterniert

25

sondern nur protoniert. Diese organischen Salze kommen für typische Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten nicht in Frage, weil sie thermisch und chemisch instabil sind. Sie werden hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt und sind nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**b. Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz:**

Das Amin  $R_3N$  wird mit einem Alkylierungs- oder Arylierungsreagens  $R'X$  in einer nucleophilen Substitution unter Bildung eines quaternierten Ammoniumsalzes  $[NR'R_3^+][X^-]$  umgesetzt (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Als typische Alkylierungsmittel kommen dabei Haloalkane wie z.B. 1-Chlorbutan, 1-Bromethan, Methyljodid oder Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat zur Anwendung. Diese Alkylierungsmittel sind zwar reaktiv und bilden rasch das gewünschte Produkt, sie sind aber wie alle starken Alkylierungsreagenzien relativ toxisch, zum Teil cancerogen und im Falle der Haloalkane auch atmosphärenscheidend (stratosphärisches Ozon). Die gebildete ionische Verbindung  $[NR'R_3^+][X^-]$  kann bereits eine ionische Flüssigkeit sein ( $F_p < 100^\circ C$ ), dient aber in der Regel als Ausgangsmaterial der folgenden Reaktionen c – f. Sie ist im allgemeinen stark hygroskopisch.

**c. Reaktion mit einer Lewis-Säure:**

Zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von Halometallat-Anionen (siehe z.B. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg. Chem. 1982, 21, 1263) kann das quaternäre Ammoniumsalz  $[NR'R_3^+][X^-]$  direkt mit einer entsprechenden Lewis-Säure (Elektronenpaarakzeptor)  $MX_y$  zur gewünschten Verbindung  $[NR'R_3^+][MX_{y+1}^-]$  umgesetzt werden. Im Falle des Tetrachloroaluminat-Anions  $[AlCl_4]^-$  wird z.B. ein entsprechendes Ammoniumchlorid  $[NR'R_3^+][Cl^-]$  direkt mit Aluminiumchlorid  $AlCl_3$  versetzt.

Auf Halometallat basierende ionische Flüssigkeiten sind extrem wasser- und sauerstoffempfindlich, sehr korrosiv und werden nur für ganz spezielle Zwecke eingesetzt (beispielsweise Olefin-Oligomerisierung, Friedel-Crafts Reaktionen). Bereits geringste Spuren Wasser führen zur Hydrolyse unter Bildung von  $HCl$ ,  $HBr$  oder  $HI$ . Ihre Synthese gestaltet sich dementsprechend schwierig, nicht zuletzt auch aufgrund der Tatsache,

dass das Ausgangsmaterial  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  stark hygroskopisch ist. Sie werden hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt und sind nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

d. **Anionenaustausch via Metathese:**

Das durch Alkylierung bzw. Arylierung gebildete quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  (siehe b.) trägt im Allgemeinen nicht das gewünschte Anion. Um das Halogenid- oder Sulfat-Anion  $[\text{X}^-]$  gegen das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  auszutauschen, wird das Salz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  in einem trockenen, organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Methylenchlorid) mit einer stöchiometrischen Menge eines Metallsalzes (meist ein entsprechendes Alkali- oder Erdalkalisalz)  $[\text{M}^+][\text{A}^-]$  versetzt, welches das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  aufweist. Der Reaktionsansatz wird unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit typischerweise für einige Tage bis Wochen kräftig gerührt, wobei die gewünschte ionische Flüssigkeit in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist und das Anion  $[\text{X}^-]$  als unlösliches, festes Metallsalz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ausfällt und durch Filtration entfernt wird. Neben der sehr langen Reaktionszeit und den großen Mengen von Abfall  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ist bei diesem Verfahren von Nachteil, dass man trockene Lösungsmittel verwenden muss, um einen kompletten Umsatz zu erzielen; ansonsten löst sich das zu entfernende Salz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  in größeren Mengen im Lösungsmittel, wobei diese Halogenidspuren den späteren Einsatz der ionischen Flüssigkeit limitieren (Halogenide sind beispielsweise Katalysatorgifte; Entsorgung durch Verbrennen ist problematisch).

Das wasserfreie Arbeiten ist insbesondere im Industriemaßstab problematisch, da die Vorstufe  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  im Allgemeinen sehr hygroskopisch ist und der Produktionsprozess daher unter Ausschluss jeglicher Luftfeuchtigkeit erfolgen muss. Die genannten Nachteile könnten zwar durch den Einsatz von wässrigen Lösungsmittelsystemen und Silbersalzen  $[\text{Ag}^+][\text{A}^-]$  behoben werden (wobei die auch in Wasser sehr schwerlöslichen Silberhalogenide ausfallen), dies ist allerdings im Industriemaßstab aus ökonomischen Gründen völlig ausgeschlossen.

Ein kürzlich zum Patent angemeldetes einstufiges Produktionsverfahren (Wasserscheid, Peter.; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Germany), 2002), welches die Reaktionen b und d vereint, kann zwar das Problem des Ausschlusses von Luftfeuchtigkeit zum Teil entschärfen (keine Isolation der hygroskopischen Zwischenstufe  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  notwendig), allerdings bleiben die Reaktionszeiten nach wie vor äußerst lang, es fällt weiterhin Abfall an und die potentielle

Gefahr der Verunreinigung des Endproduktes mit Halogenid-Ionen ist allgegenwärtig; darüber hinaus lassen sich Kondensationsprodukte und Verunreinigungen, die bei der Darstellung der hier nicht isolierten Zwischenstufe entstehen, nur nachträglich unter erheblich größerem Aufwand aus dem fertigen Produkt entfernen.

Allen Anionenaustauschverfahren via Metathese ist aber insbesondere gemeinsam, dass sie nicht allgemein anwendbar sind und nur für ganz bestimmte Kombinationen aus Kationen und Anionen zufriedenstellend funktionieren. Nur wenn die gewünschte ionische Flüssigkeit im Lösungsmittel ausreichend löslich ist (kann oft problematisch sein, zum Teil große Mengen Lösungsmittel nötig) und/oder das eingesetzte Metallsalz  $[M^+][A^-]$  im Lösungsmittel wesentlich besser löslich ist als das zu entfernende, kann mit Erfolg gerechnet werden. Des weiteren kann das ausgefällte Salz  $[M^+][X^-]$  zum Teil in der ionischen Flüssigkeit selbst löslich sein.

e. **Anionenaustausch via Brønstedt-Säure:**

Eine weitere Variante des Anionenaustausches stellt die Reaktion der ionischen Vorstufe  $[NR'R_3^+][X^-]$  mit einer Brønstedtsäure HA dar. In diesem Fall muss die zugehörige freie Säure des gewünschten Anions stärker sein als die entsprechende Säure HX, sodass auch diese Reaktion nur für wenige Anionen  $[A^-]$  in Frage kommt. Ist HX – wie im Falle der Halogenwasserstoffsäuren – eine flüchtige Säure, kann diese verhältnismäßig leicht im Vakuum entfernt werden (ionische Flüssigkeiten besitzen im Allgemeinen keinen messbaren Dampfdruck); ist die ionische Flüssigkeit hydrophob, kann die Säure HX mit Wasser extraktiv entfernt werden. In allen anderen Fällen gestaltet sich die Isolation des Produktes schwierig.

f. **Anionenaustausch an einem Ionentauscherharz:**

Der Austausch des Ions  $[X^-]$  gegen das gewünschte Ion  $[A^-]$  kann auch in einem allgemein bekannten Verfahren an einem herkömmlichen Anionentauscherharz erfolgen; aus ökonomischer Sicht ist dieses Verfahren im Industriemaßstab aber kaum anwendbar, da die maximale Beladung eines Harzes sehr beschränkt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Feststoffe zur Verfügung zu stellen, welches es gestattet, eine sehr breite Palette dieser Substanzen herstellen zu können. Die ionischen Flüssigkeiten oder

ionischen Feststoffe sollen in industrierelevanten Mengen „ontime“ und kundenspezifisch herstell- und lieferbar sein und beim Hersteller nur einen geringen Lageraufwand erfordern.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die ionischen Flüssigkeiten oder ionischen Feststoffe modular aus kationischen Synthesemodulen  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  und aus anionischen Synthesemodulen hergestellt werden, wobei

$[Q^+]$  ein quaterniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind und

wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),

wobei  $[Y^{n-}]$  ein Hydrogencarbonat-  $[HCO_3^-]$ , Carbonat-  $[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonat oder Monoarylcarbonat  $[ROCO_2^-]$  ist, und

wobei R ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder  $[ROCO_2^-]$  ein anderes mono-substituiertes Carbonat ist.

Die Erfindung besteht in einem innovativen modularen Produktionssystem, mit dessen Hilfe sehr schnell und einfach aus ionischen Synthesevorstufen, den kationischen Synthesemodulen, in Kombination mit geeigneten marktüblichen Handelschemikalien, den anionischen Synthesemodulen, eine extrem breite Palette an ionischen Verbindungen hergestellt werden kann, so dass eine ontime-Lieferung von industrierelevanten Mengen ermöglicht wird. Die Erfindung gestattet daher eine modulare Produktion ionischer Verbindungen bzw. deren Gemische über Vorstufen (kationische Synthesemodule) und deren Reaktion mit Handelschemikalien oder anderen lagerfähigen Zwischenprodukten (anionische Synthesemodule) in einem schnellen Syntheseschritt, der unmittelbar vor der Auslieferung erfolgen kann. Die Erfindung ermöglicht die systematische Bereitstellung einer größeren Produktpalette durch wenige Vorstufen bevorzugt in Verbindung mit ontime-lieferbaren

Chemikalien. Das Herstellungsverfahren ist zudem ausgesprochen umweltfreundlich und in der Lage ionische Verbindungen nach Kundenwunsch und „maßgeschneidert“ zur Verfügung zu stellen.

Dabei können die kationischen Synthesemodule lagerfähige Vorstufen sein, welche insbesondere zu einem späteren Zeitpunkt mit anionischen Synthesemodulen in einem modularen Produktionsprozess zu ionischen Verbindungen umgesetzt werden. Der Lageraufwand beschränkt sich daher auf universell einsetzbare Vorstufen, was angesichts kaum überschaubarer Kombinationsmöglichkeiten ein äußerst ökonomisches und flexibles System darstellt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das kationische Synthesemodul  $[Q^+]_n[Y^n]$  in einer Brønstedt-Säure/Base-Reaktion mit einer n-basisigen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  als anionisches Synthesemodul versetzt, wodurch das Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Monoalkyl- oder Monoarylcarbonat-Anion  $[Y^n]$  als gasförmiges Kohlendioxid entweicht und gegen das gewünschte Anion  $[Z^n]$  ersetzt wird und als Nebenprodukte Wasser, im Falle der Monoalkyl- bzw. Monoarylcarbonate  $[ROCO_2^-]$  die entsprechenden Alkohole ROH, entstehen. Dieses Verfahren ist äußerst einfach, schnell, sehr umweltfreundlich und läuft ohne jede Nebenreaktionen ab.

Bei einer weiteren, in Anspruch 8 enthaltenen Variante des Verfahrens wird in einem als „Metathese“ bekannten Reaktionstyp ein geeignetes Metallsalz  $[M^{2+}][Z^n]_{2/n}$  als anionisches Synthesemodul, bevorzugt ein Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangansalz, besonders bevorzugt ein Calciumsalz, mit der Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  als kationisches Synthesemodul umgesetzt, wobei schwerlösliches Metallcarbonat  $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$ , bevorzugt Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangancarbonat, besonders bevorzugt Calciumcarbonat, ausfällt, sodass das Carbonat-Ion der Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  gegen das gewünschte Anion  $[Z^n]$  ersetzt wird. Diese Alternative kann dann von Vorteil sein, wenn bestimmte Industriechemikalien umgesetzt werden sollen.

Nach Anspruch 25 wird die gestellte Aufgabe für kationische Synthesemodule, welche durch die beispielsweise in den Ansprüchen 20 bis 24 enthaltenen Verfahren synthetisch nicht zugänglich sind, durch ein Herstellungsverfahren unter Anwendung von Flüssigionenaustausch auch gelöst.

Gemäß dem Patentanspruch 26 wird die oben gestellte Aufgabe auch durch ein alternatives Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Feststoffe gelöst, bei welchem  $[Y^n]$  ein Hydroxid  $[OH^-]$  oder ein Alkoholat  $[RO^-]$  ist und wobei R ein linearer, cyclischer

verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder ein mit weiteren funktionellen Gruppen substituiertes Derivat dieser Reste ist. Dieses Verfahren ist dann von Vorteil, wenn diese Hydroxide  $[Q^+][OH^-]$ , bzw. Alkoholate  $[Q^+][RO^-]$  bereits stabile Verbindungen sind, die nicht erst in die entsprechende stabile Hydrogencarbonate  $[Q^+][HCO_3^-]$ , Carbonate  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonate oder Monoarylcarbonate  $[Q^+][ROCO_2^-]$ , (siehe 2d. Reaktion von Hydroxiden und Alkoholaten mit Kohlendioxid) umgewandelt werden müssen sondern direkt als kationische Synthesemodule in einem modularen Produktionsverfahren analog zu dem bereits beschriebenen, besonders bevorzugten Verfahren in einer allgemein bekannten Brønstedt-Säure/Base-Reaktion mit einer n-basischen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  als anionisches Synthesemodul umgesetzt werden, wobei das Hydroxid oder Alkoholat gegen das gewünschte Anion  $[Z^-]$  ersetzt wird und dabei im Falle des Hydroxid-Anions zu Wasser ( $H_2O$ ), im Falle des Alkoholat-Anions zum entsprechenden Alkohol ROH reagiert, wobei dann das so entstehende Wasser oder der so entstehende Alkohol destillativ vom Produkt  $[Q^+][Z^-]$  abgetrennt wird.

Die Erfindung betrifft ferner ionische Flüssigkeiten, ionische Feststoffe oder Gemische derselben, welche gemäß den in den Ansprüchen 1 bis 28 gekennzeichneten Verfahren hergestellt sind.

Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung. Einige der verwendeten Begriffe sind dabei wie folgt zu verstehen:

**Ionische Flüssigkeiten:** Ionische Flüssigkeiten sind - im Sinne der anerkannten Literatur (Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3-527-30515-7)- flüssige organische Salze oder Salzgemische bestehend aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen, mit Schmelzpunkten von unter  $100^\circ\text{C}$ .

**Ionische Feststoffe:** Der Begriff „ionische Feststoffe“ beinhaltet in dieser Anmeldung Salze im Sinne der ionischen Flüssigkeiten, mit Schmelzpunkten von  $100^\circ\text{C}$  und höher. Es besteht neben diesem definitionsgemäß festgelegten Schmelzbereich und dem damit verbundenen Aggregatzustand kein prinzipieller chemischer oder physikalischer Unterschied zu ionischen Flüssigkeiten.

**Ionische Verbindungen:** Sind alle ionischen Flüssigkeiten und ionischen Feststoffe im Sinne der oben angeführten Definitionen.



**Kationische Synthesemodule:** Sind die zur Produktion ionischer Verbindungen eingesetzten, bevorzugt lagerfähigen ionischen Vorstufen  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$ , die das gewünschte Kation  $[Q^+]$  aufweisen.

**Anionische Synthesemodule:** Sind die mit kationischen Synthesemodulen zur Reaktion gebrachten, marktüblichen Handelschemikalien oder anderen bevorzugt lagerfähigen Zwischenprodukte, die das Anion  $[Y^{n-}]$  der kationischen Synthesemodule entfernen und gegen das gewünschte Anion  $[Z^{n-}]$  der ionischen Verbindung  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  ersetzen.

**Synthesemodule:** Sind kationische Synthesemodule oder anionische Synthesemodule.

**Modularer Produktionsprozess:** Definiert die maßgeschneiderte Produktion ionischer Verbindungen und deren Gemische durch Kombination entsprechender kationischer und anionischer Synthesemodule (Baukastenprinzip).

Die Erfindung betrifft ein äußerst vielseitiges und beinahe universell anwendbares Produktionsverfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten und ionischen Feststoffen. Die betreffenden ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  werden in diesem neuen Verfahren in einem - im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren - allgemein anwendbaren, raschen und quantitativen Syntheseschritt aus einer bereits ionischen Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  erzeugt, wobei  $[Y^{n-}]$  ein Hydrogencarbonat-  $[HCO_3^-]$ , Carbonat-  $[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonat oder Monoarylcarbonat  $[ROCO_2^-]$ ,  $R$  = linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder irgendein anderes monosubstituiertes Carbonat darstellt. Das betreffende Kation  $[Q^+]_n$  ist ein quaterniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat (siehe Abbildung 2), wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sein können. Diese Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  können lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sein, wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest).

Die nachstehende Abbildung 2 gibt Beispiele heteroalicyclischer und heteroaromatischer Kationen  $[Q^+]$  (unvollständige Aufzählung):

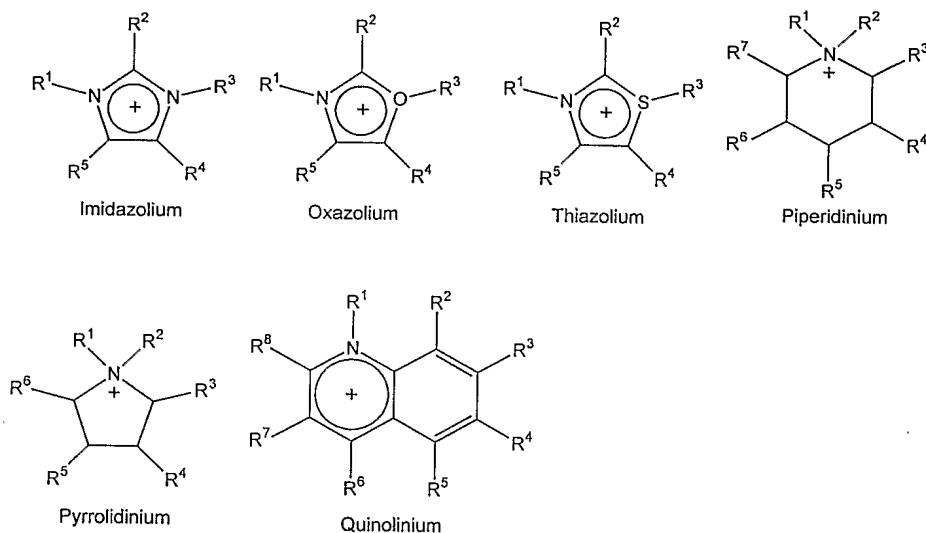


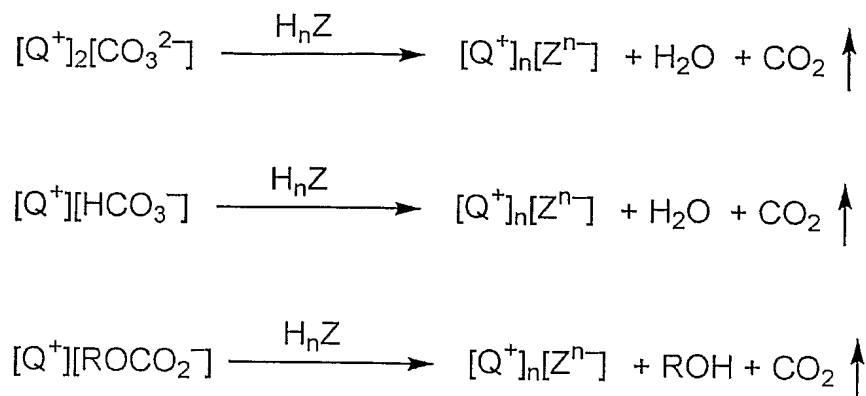
Abbildung 2

Anmerkung: Für die zusätzlichen Reste  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  gilt dieselbe Definition wie für die beschriebene Definition der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ .

Die beschriebene ionische Carbonatvorstufe  $[Q^+]_n[Y^n^-]$  (kationisches Synthesemodul) ist im Allgemeinen stabil, kann in hoher Reinheit industriell produziert und gelagert werden und steht dem nun folgenden erfindungsgemäßen Produktionsprozessen jederzeit zur Verfügung. Sie kann auf zwei verschiedene und im Folgenden unter 1a) und 1b) genauer beschriebene Weisen zum gewünschten Produkt  $[Q^+]_n[Z^n^-]$  reagieren, wobei nun das Anion  $[Y^n^-]$  gegen das gewünschte Anion  $[Z^n^-]$  getauscht wird:

#### 1a) Entfernung des Carbonat-Ions als $CO_2$ in einer Brønstedt-Säure/Base Reaktion:

Die beschriebene ionische Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^n^-]$  kann in einem bevorzugten Produktionsprozeß mit jeder beliebigen, stabilen n-basisigen Brønstedt-Säure (= Protonendonator)  $H_nZ$  (anionisches Synthesemodul) versetzt werden, wodurch in einer allgemein bekannten Reaktion das Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Anion  $[Y^n^-]$  als gasförmiges Kohlendioxid entweicht und als Nebenprodukte Wasser, im Falle der Monoalkyl- bzw. Monoarylcarbonate  $[ROCO_2^-]$  die entsprechenden Alkohole ROH, entstehen. Abbildung 3 zeigt die entsprechenden Reaktionen.

**Abbildung 3**

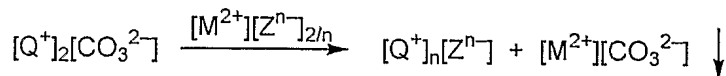
Die Reaktion kann dabei batchweise, semibatchweise oder kontinuierlich ausgeführt werden. Sie findet im Allgemeinen in wässriger oder wässrig-organischer Lösung (unter Zugabe von polaren Hilfslösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Ketonen, Sulfoxiden, Ethern, Nitrilen etc.) statt, kann aber, im Falle dass die ionische Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  eine Flüssigkeit ist, auch lösungsmittelfrei ausgeführt werden. Die Zugabe der n-basisgen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  kann in Substanz oder gelöst in Wasser und/oder in anderen Lösungsmitteln stöchiometrisch oder im Überschuss erfolgen, wobei insbesondere flüchtige Säuren  $H_nZ$  bevorzugt im Überschuss zugegeben werden, da sich diese später leicht im Vakuum entfernen lassen (ionische Verbindungen besitzen im Allgemeinen keinen messbaren Dampfdruck). Im Falle einer mehrbasisgen Säure kann die Zugabe der n-basisgen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  auch in einer solchen Stöchiometrie erfolgen, dass nicht das vollständig dissoziierte konjugierte Anion  $[Z^{n-}]$  entsteht, sondern auch die zugehörigen protonierten Anionen  $[H_mZ^{(n-m)-}]$  entstehen (im Falle der Phosphorsäure  $H_3PO_4$  wären dies beispielsweise das Dihydrogenphosphat  $[H_2PO_4^-]$  und das Hydrogenphosphat  $[HPO_4^{2-}]$ ). Die Säure/Basenreaktion kann durch Anlegen von Vakuum und/oder Erwärmung beschleunigt werden, wodurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und kontinuierliche Entfernung von Kohlendioxid erfolgt.

Die große Vielzahl der möglichen Brønstedt-Säuren  $H_nZ$ , die aus einer einzigen, bestimmten ionischen Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  einfach, kostengünstig, effizient und in hoher Qualität eine Vielzahl von möglichen ionischen Verbindungen  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  quasi in einem „Baukastensystem“ zugänglich machen, prägten den oben erwähnten Begriff „modularer Produktionsprozess“, der sich von allen bis dato publizierten konventionellen Produktionsprozessen deutlich abhebt. Die dadurch zugänglichen Anionen  $[Z^{n-}]$  und  $[H_mZ^{(n-m)-}]$  beschränken sich nicht auf die wenigen bis jetzt üblichen Anionen wie beispielsweise Tetrafluoroborat  $[BF_4^-]$ , Hexafluorophosphat  $[PF_6^-]$ , Bis-

(trifluormethylsulfonyl)imid  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , Trifluormethansulfonat  $[CF_3SO_2^-]$ , Trifluoracetat  $[CF_3CO_2^-]$ , Methansulfonat  $[CH_3SO_2^-]$ , Acetat, Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, etc.  
(unvollständige Aufzählung).

## 5 1b) Austausch des Carbonat-Ions in einer Metathesereaktion:

Eine weitere Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nützt die Schwerlöslichkeit bestimmter Metallcarbonate (wie beispielsweise Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- und Mangancarbonat, unvollständige Aufzählung) aus:



In diesem Fall wird in einem als „Metathese“ bekannten Reaktionstyp (siehe „Anionenaustausch via Metathese“, Beschreibungseinleitung) ein geeignetes Metallsalz  $[M^{2+}][Z^{n-}]_{2/n}$  (bevorzugt ein Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangansalz, besonders bevorzugt ein Calciumsalz) mit der ionischen Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  umgesetzt. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist auch hier die Schwerlöslichkeit des ausfallenden Metallcarbonats  $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$ , allerdings sind diese Metallcarbonate (bevorzugt Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangancarbonat, besonders bevorzugt Calciumcarbonat) bereits in wässriger Lösung schwerlöslich, sodass die gesamte Metathesereaktion in wässriger oder wässrig-organischer aber auch organischer Lösung (Verwendung von Lösungsmitteln wie Alkohole, Ketone, Ester, Sulfoxide, Ether, Nitrile, Aromaten, etc.) oder, im Falle dass die ionischen Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  eine Flüssigkeit ist, auch lösungsmittelfrei ausgeführt werden kann.

Dies war bei bisher üblichen Verfahren nur mit Halogenidvorstufen und sehr teuren, oft lichtempfindlichen und zum Teil toxischen Silbersalzen unter Ausfällung von schwerlöslichen Silberhalogeniden möglich oder es wurde mit kostengünstigen Metallsalzen in trockenen organischen Lösungsmitteln mit typischen Reaktionszeiten von Tagen bis Wochen wasserfrei gearbeitet (siehe „Anionenaustausch via Metathese“, Beschreibungseinleitung). Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden anstatt teurer Silbersalze kostengünstige Salze wie beispielsweise die besonders bevorzugten Calciumsalze benutzt, die Reaktion verläuft wässrig und daher schnell und einfach in der Handhabung, das beispielsweise anfallende Calciumcarbonat ist toxikologisch unbedenklich, störende Halogenidspuren werden von vornherein vermieden.

Die nachstehende Abbildung 4 zeigt die Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumlactat aus 1-Butyl-3-methylimidazoliumcarbonat und der Industriechemikalie Calciumlactat als mögliches Beispiel dieses neuen Verfahrens:

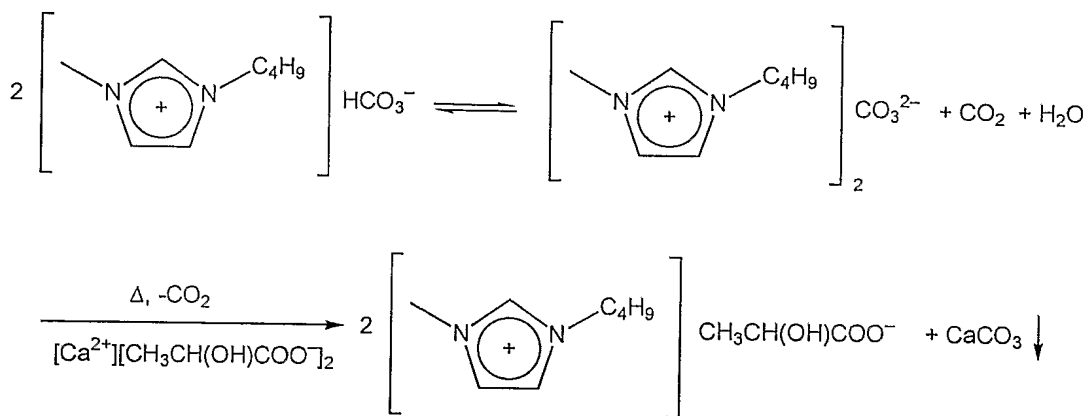


Abbildung 4

Zur Synthese der ionischen Carbonat-Vorstufe  $[\text{Q}^+]_n[\text{Y}^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul), welche selbst eine ionische Flüssigkeit sein kann - können die im Folgenden unter 2a) bis 2e) beschriebenen Verfahren verwendet werden, wobei die mit  $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ ,  $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3, \text{R}'^4$  beschriebenen Reste alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sein können. Diese Reste  $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ ,  $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3, \text{R}'^4$  können lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sein, wobei  $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ ,  $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3, \text{R}'^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest).

## 2a) Quaternierung mit organischen Kohlensäureestern:

Als Ausgangsverbindungen dieser zur Darstellung der ionischen Vorstufe  $[\text{Q}^+]_n[\text{Y}^{n-}]$  besonders bevorzugten Synthese kommen lineare oder cyclische Amine  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , Phosphine  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , Sulfide  $\text{SR}^1\text{R}^2$  oder analoge Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten in Frage, die in einer Substitutionsreaktion einen organischen Kohlensäureester  $\text{R}^4\text{O}(\text{CO})\text{OR}^5$  nucleophil angreifen (siehe nachstehende Abbildung 5):

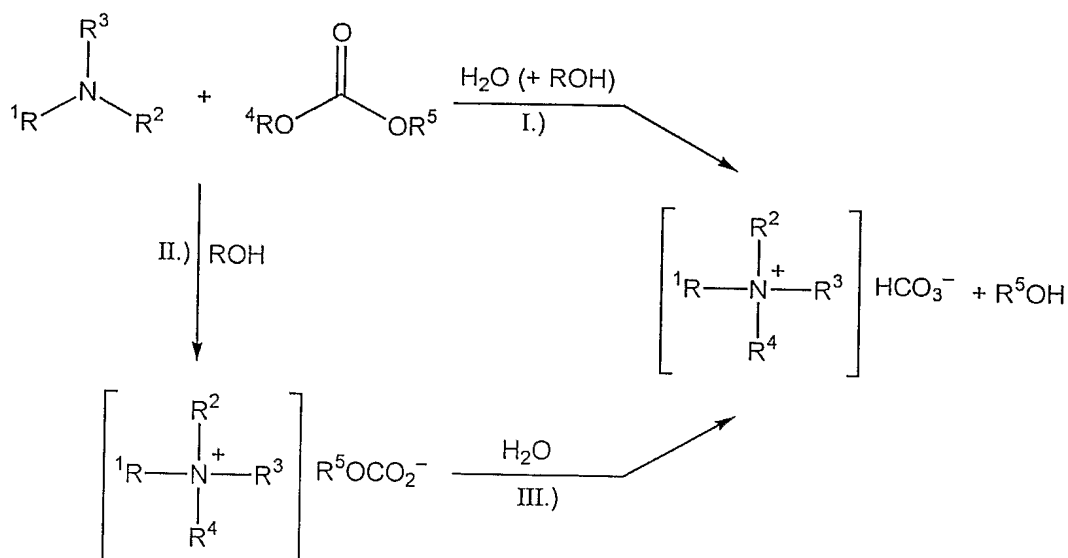


Abbildung 5

Am Beispiel eines Amins  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  bildet sich in wässriger Lösung (siehe I. in Abbildung 5) direkt ein entsprechendes Ammoniumhydrogencarbonat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$ . Als Lösungsvermittler kann hier bei Bedarf zusätzlich zum Wasser ein polares Lösungsmittel, wie niedermolekulare Alkohole, Dimethylformamid, Acetonitril etc., zugegeben werden; eine zweiphasige, rein wässrige Reaktionsführung unter starkem Rühren ist aber ebenfalls möglich.

Führt man die Reaktion in ebengenannten polaren Lösungsmitteln ohne Zusatz von Wasser aus (siehe II. in Abbildung 5), erhält man das entsprechende Ammoniummonoalkyl- bzw. Ammoniummonoarylc Carbonat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{R}^5\text{OCO}_2^-]$ . Es lässt sich entweder isolieren oder durch Hydrolyse (siehe III.) in das entsprechende Ammoniumhydrogencarbonat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{HCO}_3^-]$  überführen. Die industrielle Synthese von hochreinen, quaternären Ammoniumhydrogencarbonaten zur elektrochemischen Gewinnung von quaternären Ammoniumhydroxiden ist beispielsweise im US Patent Nr. 4776929 beschrieben.

Im Gegensatz zu den bis dato üblichen Quaternierungsreagentien wie Alkyl- oder Arylhalogenide, Dialkyl- oder Diarylsulfate etc. (siehe „Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz“, in der Beschreibungseinleitung) sind die verwendeten organischen Carbonate  $\text{R}^4\text{O}(\text{CO})\text{OR}^5$  wie beispielsweise Diethylcarbonat, Dibutylcarbonat oder das cyclische 1,3-Dioxolan-2-on (unvollständige Aufzählung) human- und umwelttoxikologisch unbedenklich (WGK1, CH-Giftklasse: Frei, nicht atmosphärens chädigend) und leicht entsorgbar.

## 2b) Allgemeine Metathese mit Carbonaten und Hydrogencarbonaten:

- 5 Manche ionische Vorstufen  $[Q^+]_n[Y^n]$ , welche durch Quaternierung mit organischen Kohlensäureestern nicht zugänglich sind, können durch die bereits beschriebene Metathesereaktion (siehe d. „Anionenaustausch via Metathese“, Beschreibungseinleitung) hergestellt werden, wie Abbildung 6 zeigt:

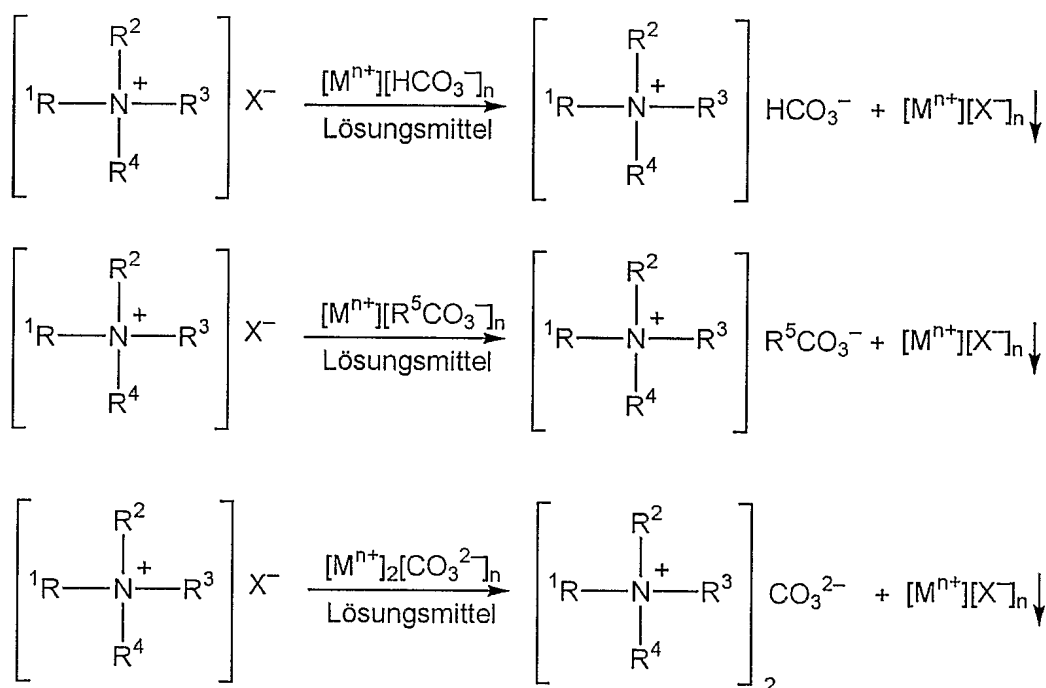


Abbildung 6

Am Beispiel einer quaternären Ammoniumverbindung  $[R^1R^2R^3R^4N^+][X^-]$ , welche durch Alkylierung oder Arylierung eines tertiären Amins  $R^1R^2R^3N$  erhalten wurde (siehe „Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz“, in der

Beschreibungseinleitung), kann nun in einem geeigneten, trockenen Lösungsmittel unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ein Hydrogencarbonat  $[M^{n+}][HCO_3^-]_n$ , ein Carbonat  $[M^{n+}]_2[CO_3^{2-}]_n$  oder ein Monoalkyl- bzw. Monoarylcarbonat  $[M^{n+}][R^5CO_3^-]_n$  zugegeben werden, wobei  $[M^{n+}]$  ein geeignetes Metallkation darstellt. Unter Rühren bildet sich die

gewünschte ionische Verbindung in Form eines quaternären Ammoniumhydrogencarbonats  $[R^1R^2R^3R^4N^+][HCO_3^-]$ , eines quaternären Ammoniumcarbonats  $[R^1R^2R^3R^4N^+]_2[CO_3^{2-}]$  oder eines quaternären Ammoniummonoalkyl- bzw. Ammoniummonoarylcarbonats  $[R^1R^2R^3R^4N^+][R^5CO_3^-]$ , wobei das entsprechende Alkali- oder Erdalkalisalz  $[M^{n+}][X^-]$  als

Feststoff ausfällt und durch Filtration entfernt wird. Die gewünschte ionische Verbindung wird dann durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen.

## 5 2c) Spezielle Sulfat-Metathese mit Erdalkalicarbonaten:

Erdalkalisulfate (mit Ausnahme des Magnesiumsulfats) sind in Wasser schwer löslich (Löslichkeiten in g/100g Wasser:  $\text{CaSO}_4$  0,205 (25°C);  $\text{SrSO}_4$  0,0135 (25°C);  $\text{BaSO}_4$  0,00031 (20°C) Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition, 2002, ISBN 0-8493-0483-0), während Erdalkalihydrogencarbonate verhältnismäßig gute Löslichkeit zeigen (CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995). Dieses Ionensystem eignet sich daher hervorragend, um in einer speziellen Metathesereaktion quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium oder analoge heteroaromatische Hydrogencarbonate  $[\text{Q}]^+[\text{HCO}_3^-]$  herzustellen. Die entsprechenden Erdalkalihydrogencarbonate können in wässriger Lösung leicht aus den schwerlöslichen Erdalkalicarbonaten durch Reaktion mit Kohlendioxid erzeugt werden, sind aber als isolierte Feststoffe unbekannt. Als Ausgangssubstanzen dieser Metathese dienen in diesem Fall quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium oder analoge heteroaromatische Sulfate  $[\text{Q}]_2^+[\text{SO}_4^{2-}]$ , welche durch Alkylierung- oder Arylierung von linearen oder cyclischen Aminen  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , Phosphinen  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , Sulfiden  $\text{SR}^1\text{R}^2$  oder analogen Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten mittels organischen Sulfaten  $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^5$  und nachfolgender Hydrolyse leicht zugänglich sind:



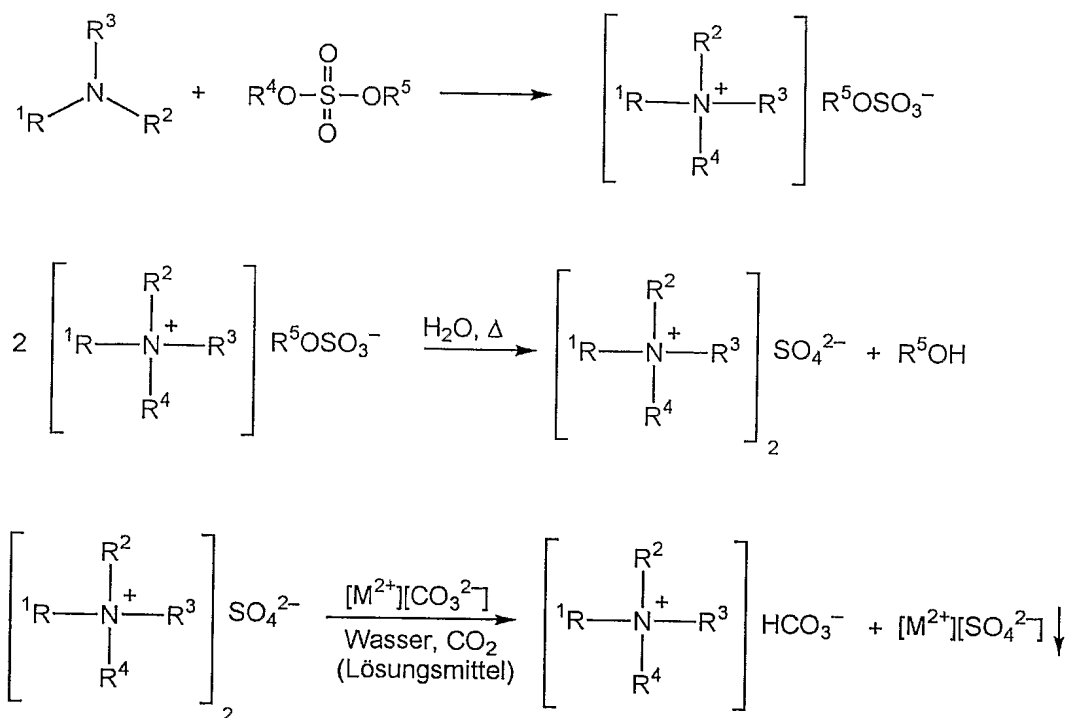


Abbildung 7

Abbildung 7 zeigt am Beispiel eines Amins  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  eine typische Synthese: Das tertiäre Amin wird in einer allgemein bekannten Reaktion mit einem Alkyl- oder Arylsulfat  $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^5$  umgesetzt. Dieses starke Alkylierungs- bzw. Arylierungsmittel quaterniert das Amin zum entsprechenden Ammoniummonoalkylsulfat bzw. Ammoniummonoarylsulfat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+][\text{R}^5\text{SO}_3^-]$ , welches in einem nachfolgenden Schritt in wässriger Lösung (wenn erforderlich unter Zugabe von polaren Lösungsmitteln) gänzlich in das entsprechende Sulfat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$  hydrolysiert wird. Der dabei entstehende Alkohol  $\text{R}^5\text{OH}$  kann im Reaktionsgemisch verbleiben oder destillativ entfernt werden. Bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  reagieren niedermolekulare Sulfate  $\text{R}^4\text{O}(\text{SO}_2)\text{OR}^4$  wie z.B. Dimethylsulfat auch direkt zum entsprechenden Ammoniumsulfat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$ , sodass der Hydrolyseschritt entfällt.

Das so dargestellte Ammoniumsulfat  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]_2[\text{SO}_4^{2-}]$  kann im Reaktionsgefäß verbleiben und wird nun in wässriger Lösung (bzw. wässrig-organischer Lösung, falls ein polares Hilfslösungsmittel benötigt wird, um es in Lösung zu bringen) mit einem Erdalkalicarbonat  $[\text{M}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  versetzt, wobei bevorzugt Calciumcarbonat, aber auch Strontium- und Bariumcarbonat verwendet werden können. Unter kräftigem Rühren wird gasförmiges Kohlendioxid oder festes Kohlendioxid („Trockeneis“) zugeführt, wobei die

schwerlöslichen Erdalkalicarbonate in die entsprechenden leichtlöslichen Erdalkali-hydrogencarbonate  $[M^{2+}][HCO_3^-]_2$  überführt werden.

Die dadurch freigesetzten, gelösten Calcium-, Strontium- oder Bariumkationen reagieren dabei sofort und stetig (entsprechend der Geschwindigkeit der Hydrogencarbonatbildung) mit den vorhandenen Sulfationen und bilden schwerlösliches Calcium-, Strontium- oder Bariumsulfat, das als Feststoff ausfällt. Nach Beendigung der Reaktion und Entfernung des ausgefallenen Erdalkalisulfates  $[M^{2+}][SO_4^{2-}]$  durch Filtration, kann das entsprechende Ammoniumhydrogencarbonat  $[R^1R^2R^3R^4N^+][HCO_3^-]$  durch Abdestillieren des Wasser-Lösungsmittelgemisches isoliert werden, wobei es nach dem bekannten Gleichgewicht  $2 [HCO_3^-] \rightarrow [CO_3^{2-}] + CO_2 + H_2O$  durch Entweichen des Kohlendioxids teilweise oder ganz in das entsprechende Ammoniumcarbonat  $[R^1R^2R^3R^4N^+]_2[CO_3^{2-}]$  überführt wird.

## 2d) Reaktion von Hydroxiden und Alkoholaten mit Kohlendioxid:

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der ionischen Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^n^-]$  stellt die Reaktion von quaternären Hydroxiden  $[Q^+][OH^-]$  und Alkoholaten  $[Q^+][RO^-]$  mit Kohlendioxid dar (Synthesis, (1), 33-4; 1985 und Journal of Organic Chemistry, 67(23), 8287-8289; 2002). Im Falle der Hydroxide kommt dabei als Lösungsmittel Wasser und / oder ein polares Lösungsmittel zur Anwendung, im Falle der Alkoholate nur ein polares und aprotisches Lösungsmittel, wenn die entsprechenden Monoalkyl- oder Monoarylcarbonate  $[Q^+][ROCO_2^-]$  dargestellt werden sollen, denn die Alkoholate reagieren ansonsten zu Hydroxiden und den freien Alkoholen nach  $[Q^+][RO^-] + H_2O \rightarrow [Q^+][OH^-] + ROH$ , die allerdings wieder mit  $CO_2$  zu den Hydrogencarbonaten  $[Q^+][HCO_3^-]$  umgesetzt werden können.

Am Beispiel eines quaternären Ammoniumhydroxids  $[R^1R^2R^3R^4N^+][OH^-]$  bzw. Ammoniumalkoholates  $[R^1R^2R^3R^4N^+][R^5O^-]$  zeigt Abbildung die Synthese des quaternären Ammoniumhydrogencarbonats  $[R^1R^2R^3R^4N^+][HCO_3^-]$  bzw. des Ammoniummonoalkylcarbonats bzw. Ammoniummonoarylcarbonats  $[R^1R^2R^3R^4N^+][R^5OCO_2^-]$ .

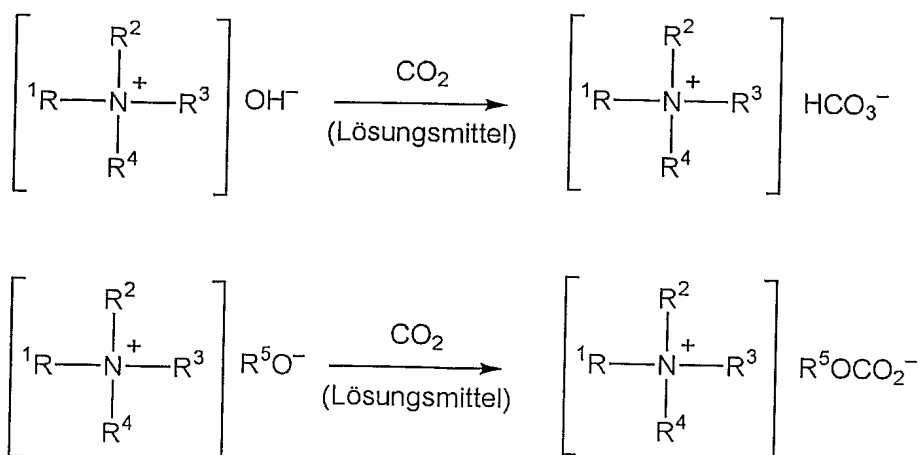


Abbildung 8

- Bei einer Alternative zu obigen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung ionischer Verbindungen werden die entsprechenden Hydroxide  $[\text{Q}^+][\text{OH}^-]$  oder Alkoholate  $[\text{Q}^+][\text{R}^5\text{O}^-]$  nicht erst in die Hydrogencarbonate  $[\text{Q}^+][\text{HCO}_3^-]$ , Carbonate  $[\text{Q}^+]_2[\text{CO}_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonate oder Monoarylcarbonate  $[\text{Q}^+][\text{R}^5\text{OCO}_2^-]$  umgewandelt ( $\text{R}^5$  ist ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder ein mit weiteren funktionellen Gruppen substituiertes Derivat dieser Reste) sondern direkt als kationische Synthesemodule in einem modularen Produktionsverfahren analog zu dem bereits beschriebenen, besonders bevorzugten Verfahren in einer allgemein bekannten Brønstedt-Säure/Base-Reaktion mit einer n-basischen Brønstedt-Säure  $\text{H}_n\text{Z}$  als anionisches Synthesemodul umgesetzt, (siehe 1a. Entfernung des Carbonat-Ions als  $\text{CO}_2$  in einer Brønstedt-Säure/Base Reaktion) wobei des Hydroxid- oder Alkoholat-Anion gegen das gewünschte Anion  $[\text{Z}^-]$  ersetzt wird und dabei im Falle des Hydroxid-Anions zu Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), im Falle des Alkoholat-Anions zum entsprechenden Alkohol  $\text{R}^5\text{OH}$  reagiert, wobei dann das so entstehende Wasser oder der so entstehende Alkohol  $\text{R}^5\text{OH}$  destillativ vom Produkt  $[\text{Q}^+][\text{Z}^-]$  abgetrennt wird.
- Dieses Verfahren ist dann von Vorteil, wenn diese Hydroxide  $[\text{Q}^+][\text{OH}^-]$ , bzw. Alkoholate  $[\text{Q}^+][\text{R}^5\text{O}^-]$  bereits stabile Verbindungen sind: Im Gegensatz zu dem relativ „milden“ Hydrogencarbonat-, Carbonat-, Monoalkyl- oder Monoarylcarbonat-Anion weisen das Hydroxid- bzw. das Alkoholat-Anion eine wesentlich höhere Basizität und Nucleophilie auf, sodaß die entsprechenden kationischen Synthesemodule  $[\text{Q}^+][\text{OH}^-]$  oder  $[\text{Q}^+][\text{R}^5\text{O}^-]$  im Allgemeinen instabiler sind. Es gibt aber dennoch z.T. auch kommerziell (z.B. wässrige Tetraalkylhydroxid- und Tetraalkylalkoholat-Lösungen) erhältliche Hydroxide  $[\text{Q}^+][\text{OH}^-]$ , bzw. Alkoholate  $[\text{Q}^+][\text{RO}^-]$ , die für dieses alternative Verfahren stabil genug sind und daher direkt umgesetzt werden können.

## 2e) Flüssigionenaustausch mit mittel- bis langkettigen quaternären Carbonaten

Mittel- bis langkettige quaternäre Verbindungen  $[Q'^+]_n[Y^n-]$ , die z.B. in einem der zuvor beschriebenen Prozesse 2a – 2d hergestellt worden sind, wobei

$[Q'^+]$  ein quaterniertes Ammonium-  $[R'^1R'^2R'^3R'^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R'^1R'^2R'^3R'^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R'^1R'^2R'^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,

wobei die Reste  $R'^1, R'^2, R'^3, R'^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind,

wobei die Reste  $R'^1, R'^2, R'^3$  und  $R'^4$  lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind und

wobei  $R'^1, R'^2, R'^3, R'^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),

wobei mindestens einer der Reste  $R'^1, R'^2, R'^3, R'^4$  4 - 30 Kohlenstoffatome aufweist,

wobei  $[Y^n-]$  ein Hydrogencarbonat-  $[HCO_3^-]$ , Carbonat-  $[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonat oder Monoarylcarbonat  $[R'OCO_2^-]$  ist, und

wobei  $R'$  ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder  $[R'OCO_2^-]$  ein anderes mono-substituiertes Carbonat ist,

zeigen in wäßriger oder in wäßrig-organischer Lösung (Zusatz von polaren Hilfslösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Ketonen, Sulfoxiden, Ethern, Nitrilen etc.) die Fähigkeit zum Flüssigionenaustausch: Diese mittel- bis langkettigen quaternären Verbindungen sind aufgrund der stark polaren, hydrophilen Carbonat-Anionen  $[Y^n-]$  noch immer gut bis mäßig wasserlöslich, während entsprechende Verbindungen  $[Q'^+]_n[X^n-]$  mit geeigneter Kettenlänge im Allgemeinen unpolare, hydrophobe und daher wasser-unmischbare Verbindungen sind, wobei

$[X^{n-}]$  z.B. ein Chlorid-, Bromid-, Iodid-, Sulfat-, Phosphat-, p-Toluolsulfonat-, Methansulfonat-, Trifluormethansulfonat-, Trifluoracetat-Anion (unvollständige Aufzählung) oder jedes andere Anion sein kann, welches mit – wie bereits beschrieben – mit Kationen  $[Q^+]$  Wasser unmischbare Verbindungen bildet.

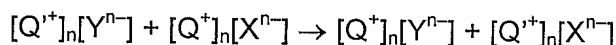
5

Dieser Umstand kann zur Synthese ionischer Vorstufen  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  (siehe weiter vorne in der Beschreibung) ausgenutzt werden, welche z.B. mit den Methoden 2a – 2d synthetisch nicht zugänglich sind:

10

Dabei wird eine entsprechende mittel- bis langkettige quaternäre Verbindung  $[Q'^+]_n[Y^{n-}]$  mit einer quaternären Verbindung  $[Q^+]_n[X^{n-}]$  in wäßriger oder wäßrig-organischer Lösung umgesetzt, die durch klassische, allgemein bekannte Quaternierung eines entsprechenden linearen oder cyclischen Amins  $NR^1R^2R^3$ , Phosphins  $PR^1R^2R^3$ , Sulfids  $SR^1R^2$  oder analogen Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten mit z.B. einem Alkyl- oder Aryl-

15 Halogenid, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, oder Dialkylsulfat oder Diarylsulfat (unvollständige Aufzählung) hergestellt wurde und die das gewünschte Kation  $[Q^+]$  trägt:



20

Nach der Reaktion scheidet sich die Verbindung  $[Q'^+]_n[X^{n-}]$  als flüssige, wasserunmischbare Phase (oder – je nach Temperatur – als kristalliner oder wachsartiger Feststoff) ab und die gewünschte ionische Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  bleibt in der wäßrigen Phase zurück, aus der sie (nach Abtrennung der Verbindung  $[Q'^+]_n[X^{n-}]$ ) durch Entfernung des Wassers bzw. Wasser-Lösungsmittelgemisches (Verdampfen, Destillation) isoliert werden kann.

25

Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt – ähnlich dem Verfahren 2c. „Spezielle Sulfat-Metathese mit Erdalkalicarbonaten“ - in der Anwendung von Wasser bzw. wässrig-organischen Lösungsmittelsystemen: Es muss nicht (wie z.B. im Falle des in der Beschreibung des Standes der Technik unter d. aufgeführten „Anionenaustausch durch Metathese“) unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden und darüber hinaus ist die Brandsicherheit wesentlich erhöht, sodass insbesondere eine industrielle Produktion deutlich erleichtert wird.

30

35

## 5 PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, ionischer Feststoffe oder Gemische derselben aus kationischen Synthesemodulen  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  und anionischen Synthesemodulen,
- wobei  $[Q^+]$  ein quaterniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder  
15 Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,
- wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind,
- 20 wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind und
- wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),  
25 wobei  $[Y^{n-}]$  ein Hydrogencarbonat-  $[HCO_3^-]$ , Carbonat-  $[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonat oder Monoarylcarbonat  $[ROCO_2^-]$  ist und
- wobei R ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono-  
30 oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder  $[ROCO_2^-]$  ein anderes mono-substituiertes Carbonat ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bevorzugt lagerfähige kationische Synthesemodule mit anionischen Synthesemodulen in einem modularen  
35 Produktionsprozess zu ionischen Verbindungen umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Synthesemodul  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  in einer Brønstedt-Säure/Base-Reaktion mit einer n-basischen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  als anionisches Synthesemodul versetzt wird, wodurch das Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Monoalkyl- oder Monoarylcarbonat-Anion  $[Y^{n-}]$  als gasförmiges Kohlendioxid entweicht und gegen das gewünschte Anion  $[Z^{n-}]$  ersetzt wird und als Nebenprodukte Wasser, im Falle der Monoalkyl- bzw Monoarylcarbonate  $[ROCO_2]$  die entsprechenden Alkohole ROH, entstehen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der n-basischen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  in Substanz oder gelöst in Wasser und/oder anderen Lösungsmitteln stöchiometrisch oder im Überschuss erfolgt, wobei insbesondere flüchtige Säuren  $H_nZ$  bevorzugt im Überschuss, zugegeben werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der n-basischen Brønstedt-Säure  $H_nZ$  auch in einer solchen Stöchiometrie erfolgen kann, dass nicht das vollständig dissoziierte konjugierte Anion  $[Z^{n-}]$  entsteht, sondern die zugehörigen protonierten Anionen  $[H_mZ^{(n-m)-}]$ ,  $m < n$ .
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in wässrigem, wässrig/organischem, organischem Lösungsmittel (Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Ketonen, Sulfoxiden, Ethern, Nitrilen etc.) oder – im Falle dass das kationische Synthesemodul  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  bei der gewählten Temperatur flüssig ist – auch lösungsmittelfrei durchgeführt wird.
7. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure/Basenreaktion durch Anlegen von Vakuum beschleunigt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in einem als „Metathese“ bekannten Reaktionstyp ein geeignetes Metallsalz  $[M^{2+}][Z^{n-}]_{2/n}$  als anionisches Synthesemodul, bevorzugt ein Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangansalz, besonders bevorzugt ein Calciumsalz, mit der Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  als kationisches Synthesemodul umgesetzt wird, wobei schwerlösliches Metallcarbonat  $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$ , bevorzugt Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangancarbonat, besonders bevorzugt Calciumcarbonat, ausfällt, sodass das Carbonat-Ion der Carbonatvorstufe  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  gegen das gewünschte Anion  $[Z^{n-}]$  ersetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das ausgefallene schwerlösliche Metallcarbonat  $[M^{2+}][CO_3^{2-}]$ , bevorzugt Strontium-, Barium-, Zink- oder Mangancarbonat, besonders bevorzugt Calciumcarbonat, durch Filtration, Zentrifugation oder andere geeignete Verfahren von der gewünschten ionischen Verbindung  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  getrennt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in wässrigem, wässrig/organischem oder organischem Lösungsmittel (Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Ketonen, Sulfoxiden, Ethern, Nitrilen etc.) oder – im Falle dass das kationische Synthesemodul  $[Q^+]_2[CO_3^{2-}]$  und die gewünschte ionische Verbindung  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  bei der gewählten Temperatur flüssig sind – auch lösungsmittelfrei durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion batchweise, semibatchweise oder kontinuierlich durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch geheizt oder gekühlt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Rotationsverdampfung oder andere geeignete Verfahren entfernt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Endprodukt (die ionische Verbindung  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$ ) durch Anwendung von Adsorbentien wie beispielsweise Aktivkohle, Kieselgel oder Aluminiumoxid oder durch Anlegen von Vakuum oder durch Extraktion von Verunreinigungen befreit wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass handelsübliche Industriechemikalien verwendet werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel wässrige Systeme, besonders bevorzugt reines Wasser, verwendet werden.

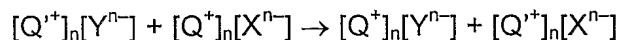


18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeiten zwischen einigen Minuten und maximal einer Stunde betragen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die lagerfähigen kationische Synthesemodule erst unmittelbar vor der Produktion der ionischen Verbindung mit den anionischen Synthesemodulen umgesetzt werden.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass keine Halogen- und / oder Silberverbindungen zur Anwendung kommen.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionische Carbonatvorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul) durch Quaternierung von linearen oder cyclischen Aminen  $NR^1R^2R^3$ , Phosphinen  $PR^1R^2R^3$ , Sulfiden  $SR^1R^2$  oder analogen Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit organischen Kohlensäureestern  $R^4O(CO)OR^5$  erzeugt wird, wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind und wobei diese Reste lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, wobei jeweils  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4, R^5$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest).
22. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Carbonatvorstufe  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul) durch „Metathese“ aus einer bereits ionischen Vorstufe  $[Q^+]_n[X^{n-}]$  erzeugt wird, wobei  $[X^{n-}]$  ein Halogenid, Sulfat, Sulfonat oder jedes beliebige andere Anion darstellt und in einem geeigneten, trockenen Lösungsmittel unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ein Hydrogencarbonat  $[M^{n+}][HCO_3^-]_n$ , ein Carbonat  $[M^{n+}]_2[CO_3^{2-}]_n$  oder ein Monoalkyl- bzw. Monoarylcarbonat  $[M^{n+}][RCO_3^-]_n$  zugegeben wird, wobei  $[M^{n+}]$  ein geeignetes Metallkation und R ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, ein mono- oder polycyclischer aromatischer oder heteroaromatischer Rest oder ein mit weiteren funktionellen Gruppen substituiertes Derivat dieser Reste ist, wobei unter Rühren die gewünschte ionische Verbindung  $[Q^+]_n[Y^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul) gebildet wird, wobei das entsprechende Alkali- oder Erdalkalisalz  $[M^{n+}][X^-]$  als Feststoff ausfällt und insbesondere durch Filtration, Zentrifugation oder andere geeignete Verfahren entfernt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass  $[Y^{n-}]$  ein Hydrogencarbonat  $[HCO_3^-]$  ist, dass  $[X^{n-}]$  ein Sulfat  $[SO_4^{2-}]$  ist und dass  $[M^{n+}]$  ein

Strontium oder Barium, besonders bevorzugt ein Calciumkation ist, wobei das quaternäre Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium oder analoge heteroaromatische Sulfat  $[Q]_2^+ [SO_4^{2-}]$  durch Alkylierung- oder Arylierung von linearen oder cyclischen Aminen  $NR^1R^2R^3$ , Phosphinen  $PR^1R^2R^3$ , Sulfiden  $SR^1R^2$  oder analogen Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten mittels organischen Sulfaten  $R^4O(SO_2)OR^5$  erzeugt wurde und wobei das zum Sulfat  $[Q]_2^+ [SO_4^{2-}]$  zugesetzte Metallsalz ein Hydrogencarbonat  $[M^{n+}] [HCO_3^-]_2$  ist, welches zuvor oder in situ in wässriger oder wässrig-organischer Lösung durch Reaktion des entsprechenden schwerlöslichen Erdalkalicarbonats  $[M^{n+}] [CO_3^{2-}]$  mittels Kohlendioxid erzeugt wurde, wobei das ausfallende, schwerlösliche Strontium-, Barium- oder Calciumsulfat insbesondere durch Filtration, Zentrifugation oder andere geeignete Verfahren entfernt wird und auch die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind und wobei diese Reste lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, wobei jeweils  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4, R^5$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest).

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Carbonatvorstufe  $[Q^+]_n [Y^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul) durch Reaktion von quaternären Hydroxiden  $[Q^+] [OH^-]$  und Alkoholaten  $[Q^+] [RO^-]$  mit Kohlendioxid hergestellt wird, wobei R ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, ein mono- oder polycyclischer aromatischer oder heteroaromatischer Rest oder ein mit weiteren funktionellen Gruppen substituiertes Derivat dieses Restes ist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die ionische Carbonatvorstufe  $[Q^+]_n [Y^{n-}]$  (kationisches Synthesemodul) durch Flüssigionenaustausch zwischen einer mittel- bis langkettigen quaternären Verbindung  $[Q'^+]_n [Y^{n-}]$  und einer quaternären Verbindung  $[Q^+]_n [X^{n-}]$  in wässriger oder wässrig-organischer Lösung nach



erfolgt, wobei

$[Q'^+]$  ein quaterniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder  
5 ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische  
Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind und

wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),

10 wobei mindestens einer der Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  4 - 30 Kohlenstoffatome aufweist,

wobei  $[Y^n]$  ein Hydrogencarbonat-  $[HCO_3^-]$ , Carbonat-  $[CO_3^{2-}]$ , Monoalkylcarbonat oder  
Monoarylcarbonat  $[R'OCO_2^-]$  ist, und

15 wobei  $R'$  ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono-  
oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat oder  $[R'OCO_2^-]$  ein anderes mono-  
substituiertes Carbonat ist,

wobei  $[Q^+]$  das gewünschte Kation der ionischen Vorstufe ist,

20 wobei  $[X^n]$  ein Chlorid-, Bromid-, Iodid-, Sulfat-, Phosphat-, p-Toluolsulfonat-,  
Methansulfonat-, Trifluormethansulfonat-, Trifluoracetat-Anion oder jedes andere Anion sein  
kann, welches aus einer klassischen Quaternierungsreaktion eines entsprechenden  
linearen oder cyclischen Amins  $NR^1R^2R^3$ , Phosphins  $PR^1R^2R^3$ , Sulfids  $SR^1R^2$  oder analogen  
25 Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-Heteroaromaten hervorgeht,

wobei  $[Q^+]_n[X^n]$  sich als wasserunmischbare Phase nach erfolgtem Flüssigionenaustausch  
abtrennt,

30 wobei die gewünschte ionische Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^n]$  nach Separation der  
wasserunmischbaren Phase  $[Q^+]_n[X^n]$  in wäßriger oder wäßrig-organischer Lösung  
vorliegt,

und wobei sich diese Vorstufe  $[Q^+]_n[Y^n]$  schließlich durch Entfernung des Lösungsmittels  
35 (Verdampfen, Destillation, etc.) gewinnen läßt.

26. Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, ionischer Feststoffe oder Gemische derselben aus kationischen Synthesemodulen  $[Q^+]_n[Y^n^-]$  und anionischen Synthesemodulen,

wobei  $[Q^+]$  ein quaterniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sind,

wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind und

wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),

wobei  $[Y^n^-]$  ein Hydroxid  $[OH^-]$  oder ein Alkoholat  $[RO^-]$  ist und

R ein linearer, cyclischer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest, mono- oder polycyclischer Aromat oder Heteroaromat, oder ein mit weiteren funktionellen Gruppen substituiertes Derivat dieser Reste ist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass lagerfähige kationische Synthesemodule mit anionischen Synthesemodulen in einem modularen Produktionsprozess zu ionischen Verbindungen umgesetzt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass die lagerfähigen kationischen Synthesemodule erst unmittelbar vor der Produktion der ionischen Verbindung mit den anionischen Synthesemodulen umgesetzt werden.

29. Ionische Flüssigkeiten, ionische Feststoffe oder Gemische derselben, hergestellt gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 28.

### **3.4.2 Patent: Method for Producing 1,3-Heteroaromatic Carbonates Devoid of 4-Carboxylate**

R. Kalb, *WO2008052861* (withdrawn for strategic reasons)

R. Kalb invented the claimed method, performed all of the conceptual and most of the practical experimental work and evaluated the results. He wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Mai 2008 (08.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/052861 A2**(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07D 233/90 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060676

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2007 (09.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1687/2006 10. Oktober 2006 (10.10.2006) AT(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **PROIONIC PRODUCTION OF IONIC  
SUBSTANCES GMBH & CO KEG** [AT/AT]; Pe-  
ter-Tunner-Strasse 19, A-8700 Leoben (AT).

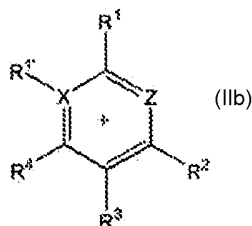
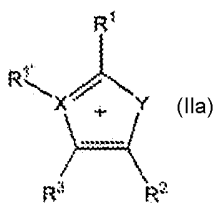
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KALB, Roland**  
[AT/AT]; Gösserstrasse 44, A-8700 Leoben (AT).(74) Anwalt: **VINAZZER, Edith**; Schönburgstrasse 11/7,  
A-1040 Wien (AT).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,3-HETEROAROMATIC CARBONATES DEVOID OF 4-CARBOXYLATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG 4-CARBOXYLAT FREIER 1,3-HETERO-AROMATISCHER CAR-  
BONATE(57) Abstract: The invention relates to a method  
for producing 1,3-heteroaromatic alkylcarbonates of  
formula  $[A]^+ [R^2 OCO_2]^-$  (I), wherein  $[A]^+$  represents the  
formula (IIa) or (IIb).(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Ver-  
fahren zur Herstellung 1,3-heteroaromatischer Alkylcar-  
bonate der Formel  $[A]^+ [R^2 OCO_2]^-$  (I), in der  $[A]^+$  für eine  
Formel IIa oder IIb steht.

WO 2008/052861 A2

## 5 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG 4-CARBOXYLAT FREIER 1,3-HETERO- AROMATISCHER CARBONATE

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung 1,3-heteroaromatischer Alkylcarbonate, welche frei von 1,3-heteroaromatischen 4-Carboxylaten sind

Ionische Verbindungen – Verbindungen, welche ionische Flüssigkeiten oder ionische Feststoffe oder Gemische derselben sind - weisen äußerst interessante Eigenschaften auf, wie beispielsweise das Fehlen eines (meßbaren) Dampfdrucks (mit wenigen Ausnahmen: siehe Martyn J. Earle, José M.S.S. Esperanc, Manuela A. Gilea<sup>1</sup>, José N. Canongia Lopes, Luis P.N. Rebelo, Joseph W. Magee, Kenneth R. Seddon & Jason A. Widegren, Nature 2006, Vol.439, 831-834), einen sehr großen Liquidusbereich, gute elektrische Leitfähigkeit und ungewöhnliche Solvatations-Eigenschaften. Diese Eigenschaften prädestinieren sie für den Einsatz in verschiedenen Bereichen technischer Anwendungen. So können sie beispielsweise als Lösungsmittel (bei organischer und anorganischer Synthese im Allgemeinen, bei der Übergangsmetallkatalyse, der Biokatalyse, der Phasentransfer-Katalyse, bei Mehrphasen-Reaktionen, in der Photochemie, in der Polymersynthese und der Nanotechnologie), als Extraktionsmittel (bei der flüssig-flüssig- und der flüssig-gasförmig Extraktion im Allgemeinen, der Entschwefelung von Rohöl, der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, der Flüssigmembranextraktion), als Elektrolyte (in Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Solarzellen, Sensoren, in der Elektrochromie, der Galvanotechnik, in der elektrochemischen Metallbearbeitung, in der elektrochemischen Synthese im Allgemeinen, bei der elektroorganischen Synthese, der Nanotechnologie), als Schmierstoffe, als Thermofluide, als Gele, als Reagenzien zur organischen Synthese, in der „Green Chemistry“ (Ersatz für Volatile Organic Compounds), als Antistatika, in Spezialanwendungen der Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie, Kapillarzonenoelektrophorese), als Flüssigkristalle, etc. eingesetzt werden. Diesbezüglich wird beispielsweise auf „Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“ und „Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157“ verwiesen.

Die Optimierung der Eigenschaften für die jeweilige Anwendung kann in weiten Grenzen  
40 durch eine Variation der Struktur von Anion und Kation bzw. eine Variation ihrer Kombination



erfolgen, was den ionischen Flüssigkeiten die Bezeichnung „Designer Solvents“ (siehe beispielsweise Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37) eingebracht hat. In diesem Sinne wurden viele unsystematische Einzelsynthesen für die Herstellung ionischer Verbindungen im Labor- und Technikumsmaßstab entwickelt. Dementsprechend sind die Kosten der Produktion dieser Verbindungen extrem hoch und die Umsetzbarkeit im Industriemaßstab kaum realisierbar.

Ausgangsverbindungen der Synthesen solcher ionischer Verbindungen sind im Allgemeinen alkyl- oder arylsubstituierte organische Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelnucleophile (Amine, Phosphine, Sulfide, Heteroaromaten). Die derzeit bekannten Synthesemethoden werden am Beispiel der Synthese quaternärer Ammoniumverbindungen (siehe nachstehende Abbildung 1) hier kurz erläutert:

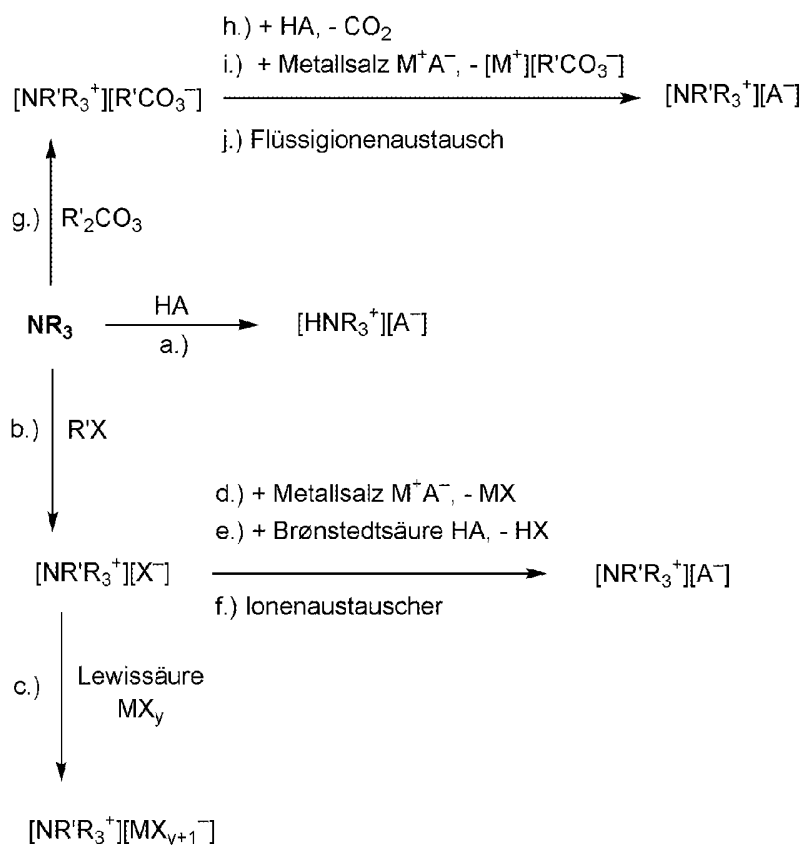


Abbildung 1

#### a. Brønsted-Säure/Basenreaktion

Ein Amin  $\text{NR}_3$  reagiert mit einer Protonensäure  $\text{HA}$  unter Bildung des Salzes  $[\text{HNR}_3^+][\text{A}^-]$ . Diese Darstellung ionischer Flüssigkeiten ist die älteste bekannte (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) und führt

beispielsweise bei der Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure zur Bildung von Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von  $F_p = 13^\circ\text{C}$ . In diesem Fall ist das Kation nicht quaterniert sondern nur protoniert. Diese organischen Salze kommen für typische Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten meist nicht in Frage, weil sie thermisch und chemisch instabil sind.

**b. Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz**

Das Amin  $\text{R}_3\text{N}$  wird mit einem Alkylierungs- oder Arylierungsreagens  $\text{R}'\text{X}$  in einer nucleophilen Substitution unter Bildung eines quaternierten Ammoniumsalzes  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  umgesetzt (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Als typische Alkylierungsmittel kommen dabei Halogenalkane wie z.B. 1-Chlorbutan, 1-Bromethan, Methyljodid oder Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat zur Anwendung. Diese Alkylierungsmittel sind zwar reaktiv und bilden rasch das gewünschte Produkt, sie sind aber wie alle starken Alkylierungsreagenzien relativ toxisch, zum Teil cancerogen und im Falle der Halogenalkane ggf. atmosphärenscheidend. Die gebildete ionische Verbindung  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  kann wiederum selbst Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen gemäß den Reaktionen c – f sein.

**c. Reaktion mit einer Lewis-Säure**

Zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von Halogenmetallat-Anionen (siehe z.B. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg. Chem. 1982, 21, 1263) kann das quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  direkt mit einer entsprechenden Lewis-Säure  $\text{MX}_y$  zur gewünschten Verbindung  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{MX}_{y+1}^-]$  umgesetzt werden. Im Falle des Tetrachloroaluminat-Anions  $[\text{AlCl}_4]^-$  wird z.B. ein entsprechendes Ammoniumchlorid  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{Cl}^-]$  direkt mit Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3$  versetzt.

Auf Halogenmetallat basierende ionische Flüssigkeiten sind extrem wasser- und sauerstoff-empfindlich, sehr korrosiv und werden nur für ganz spezielle Zwecke eingesetzt (beispielsweise Olefin-Oligomerisierung, Friedel-Crafts Reaktionen). Bereits geringste Spuren Wasser führen zur Hydrolyse unter Bildung von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  oder  $\text{HI}$ . Ihre Synthese gestaltet sich dementsprechend schwierig, nicht zuletzt auch aufgrund der Tatsache, dass das Ausgangsmaterial  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  stark hygroskopisch ist.

d. **Anionenaustausch via Metathese**

Hierbei wird das Anion eines quaternären Ammoniumsalzes, das beispielsweise durch Alkylierung bzw. Arylierung gebildete quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  wird gegen das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  ausgetauscht. Hierzu wird das Salz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  in einem trockenen, organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Dichlormethan) mit einer stöchiometrischen Menge eines Metallsalzes (meist ein entsprechendes Alkali- oder Erdalkalisalz)  $[\text{M}^+][\text{A}^-]$  versetzt, welches das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  aufweist. Der Reaktionsansatz wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit typischerweise für einige Tage bis Wochen kräftig gerührt, wobei die gewünschte ionische Flüssigkeit in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist und das Anion  $[\text{X}^-]$  als unlösliches, festes Metallsalz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ausfällt und durch Filtration entfernt wird. Neben der sehr langen Reaktionszeit und den großen Mengen von Abfall  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ist bei diesem Verfahren von Nachteil, dass man trockene Lösungsmittel verwenden muss, um einen kompletten Umsatz zu erzielen; ansonsten löst sich das zu entfernende Salz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  in größeren Mengen im Lösungsmittel, wobei diese Halogenidspuren den späteren Einsatz der ionischen Flüssigkeit limitieren (Halogenide sind beispielsweise Katalysatorgifte; Entsorgung durch Verbrennen ist problematisch).

Das wasserfreie Arbeiten ist insbesondere im Industriemaßstab problematisch, da das Edukt  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  im Allgemeinen sehr hygroskopisch ist und der Produktionsprozess daher unter Ausschluss jeglicher Luftfeuchtigkeit erfolgen muss. Die genannten Nachteile könnten zwar durch den Einsatz von wässrigen Lösungsmittelsystemen und Silbersalzen  $[\text{Ag}^+][\text{A}^-]$  behoben werden (wobei die auch in Wasser sehr schwerlöslichen Silberhalogenide ausfallen), dies ist allerdings im Industriemaßstab aus ökonomischen Gründen völlig ausgeschlossen.

Ein kürzlich zum Patent angemeldetes einstufiges Produktionsverfahren (Wasserscheid, Peter.; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Germany), 2002), welches die Reaktionen b und d vereint, kann zwar das Problem des Ausschlusses von Luftfeuchtigkeit zum Teil entschärfen (keine Isolation der hygroskopischen Zwischenstufe  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  notwendig), allerdings bleiben die Reaktionszeiten nach wie vor äußerst lang, es fällt weiterhin Abfall an und die potentielle Gefahr der Verunreinigung des Endproduktes mit Halogenid-Ionen ist allgegenwärtig; darüber hinaus lassen sich Kondensationsprodukte und Verunreinigungen, die bei der Darstellung der hier nicht isolierten Zwischenstufe

entstehen, nur nachträglich unter erheblich größerem Aufwand aus dem fertigen Produkt entfernen.

Allen Anionenaustauschverfahren via Metathese ist aber insbesondere gemeinsam, dass sie nicht allgemein anwendbar sind und nur für ganz bestimmte Kombinationen aus Kationen und Anionen zufriedenstellend funktionieren. Nur wenn die gewünschte ionische Flüssigkeit im Lösungsmittel ausreichend löslich ist (kann oft problematisch sein, zum Teil große Mengen Lösungsmittel nötig) und/oder das eingesetzte Metallsalz  $[M^+][A^-]$  im Lösungsmittel wesentlich besser löslich ist als das zu entfernende, kann mit Erfolg gerechnet werden. Des weiteren kann das ausgefällte Salz  $[M^+][X^-]$  zum Teil in der ionischen Flüssigkeit selbst löslich sein.

**e. Anionenaustausch via Brønsted-Säure**

Eine weitere Variante des Anionenaustausches stellt die Reaktion von  $[NR'R_3^+][X^-]$  mit einer Brønstedsäure HA dar. In diesem Fall muss die zugehörige freie Säure des gewünschten Anions stärker sein als die entsprechende Säure HX, sodass auch diese Reaktion nur für wenige Anionen  $[A^-]$  in Frage kommt. Ist HX – wie im Falle der Halogenwasserstoffsäuren – eine flüchtige Säure, kann diese verhältnismäßig leicht im Vakuum entfernt werden (ionische Flüssigkeiten besitzen im Allgemeinen keinen messbaren Dampfdruck); ist die ionische Flüssigkeit hydrophob, kann die Säure HX mit Wasser extraktiv entfernt werden. In allen anderen Fällen gestaltet sich die Isolation des Produktes schwierig.

**f. Anionenaustausch an einem Ionentauscherharz**

Der Austausch des Ions  $[X^-]$  gegen das gewünschte Ion  $[A^-]$  kann auch in einem allgemein bekannten Verfahren an einem herkömmlichen Anionentauscherharz erfolgen; aus ökonomischer Sicht ist dieses Verfahren im Industriemaßstab aber kaum anwendbar, da die maximale Beladung eines Harzes sehr beschränkt ist.

**g. Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Carbonat**

Hier wird nun das Amin  $R_3N$  mit dem „grünen“ Alkylierungs- oder Arylierungsmittel Dialkyl- oder Diarylcarbonat  $R'_2CO_3$  umgesetzt, wobei ein quaternäres Alkyl- oder Arylcarbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  gebildet wird. Dieses kann selbst bereits die gewünschte ionische Verbindung sein oder als Edukt zur Synthese der Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  dienen, wie in den nun folgenden Punkten h – j beschrieben. Weiterhin sind aufgrund des Herstellprozesses die so erhaltenen Verbindungen frei von (korrosiven) Halogeniden.

#### h. Anionenaustausch durch Reaktion mit einer Brønsted-Säure

Das gewünschte Anion  $[A^-]$  wird nun bevorzugt durch Reaktion des quaternären Carbonates  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit der zum Anion  $[A^-]$  konjugierten Brønsted-Säure HA eingeführt, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird. Diese Reaktion ist äußerst vielseitig, schnell, einfach und effizient und erzeugt keinen festen Abfall.

#### i. Anionenaustausch via Metathese

Alternativ zu der bevorzugten Reaktion mit einer Brønsted-Säure HA, kann auch eine Metathese analog zu d. durchgeführt werden, wobei nun das quaternäre Carbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit einem Metallsalz  $M^+A^-$  umgesetzt wird, wobei das Kation des Metallsalzes  $M^+$  mit dem Carbonat  $[R'CO_3^-]$  schwerlösliches  $[M^+][R'CO_3^-]$  bildet, welches ausfällt und entfernt wird, sodaß die gewünschte ionische Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  zurückbleibt und isoliert werden kann. Typische Metalle  $M^+$  sind z.B. Calcium, Magnesium, Zink, Mangan etc. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ in wäßriger Lösung und benötigt im Gegensatz zu d. kein Lösungsmittel.

#### j. Anionenaustausch mittels Flüssigionenaustausch

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion eines langkettigen Carbonats  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$ , welches im Allgemeinen wegen der hohen Polarität des Anions  $[R'CO_3^-]$  wasserlöslich ist, mit einem Metallsalz  $M^+A^-$ , wobei hier das Kation  $M^+$  keine schwerlöslichen Carbonate bildet; es kommt zu einer Ionenaustauschreaktion und wasserunlösliches  $[NR'R_3^+][A^-]$  scheidet sich ab, während  $[M^+][R'CO_3^-]$  in Lösung bleibt. Typischerweise gelingt diese Reaktion mit einer Vielzahl von Anionen  $A^-$ , welche in der Regel immer wesentlich unpolarer sind als das Anion  $[R'CO_3^-]$ , sodaß also das Ionenpaar  $[NR'R_3^+][A^-]$  nicht mehr wassermischbar ist und sich abscheidet.

Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung Ionischer Verbindungen, also ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Feststoffe, weisen alle ihre typischen Nachteile auf.

30

Das Verfahren über quaternäre Alkyl- bzw. Arylcarbonate ist im Allgemeinen für eine breite Palette von quaternären Kationen geeignet (unter anderem Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Piperidinium, Pyrrolidinium, Morpholinium usw.). Allerdings wirft die Darstellung von 1,3-heteroaromatischen Alkyl- bzw. Arylcarbonaten gewisse Probleme auf. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Tkatchenko, I.; Bouajila, E.; Walter, O.; Tommasi, I.; Rogers, R. D. Chem. Commun. 2003, 28 berichten, dass bei der Umsetzung von 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat bei 120°C in einem Druckgefäß 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat

35

erhalten wird. Weiterhin beschreiben Fischer, J. et al in US 6,175,019 die Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-4-carboxylat, indem 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat in Substanz in einem Autoklaven bei 140°C bei umgesetzt wird. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen werden also das 1,3-Dimethylimidazolium-2- bzw. 4-carboxylat

5 gebildet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein effizientes Verfahren zur Herstellung von Imidazolium-alkyl- bzw. arylcarbonaten bzw. allgemein 1,3-heteroaromatische Alkyl-bzw. Arylcarbonaten bereitzustellen, welche nicht mit Imidazolium-4-carboxylaten bzw. allgemein

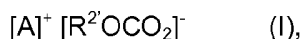
10 1,3-heteroaromatischen-4-carboxylaten verunreinigt sind.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe dadurch, daß man 1,3-heteroaromatische Alkyl- bzw. Arylcarbonate, welche frei von 1,3-heteroaromatischen 4-Carboxylaten sind, durch Umsetzung von 1,3-Heteroaromaten, welche in 4-Position einen Wasserstoff tragen, mit

15 einem Alkyl- und/oder Arylcarbonat in einem protischen oder polaren Lösungsmittel oder eines Gemisches hiervon umgesetzt, wobei der Anteil an Lösungsmittel bei 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsgemisches liegt.

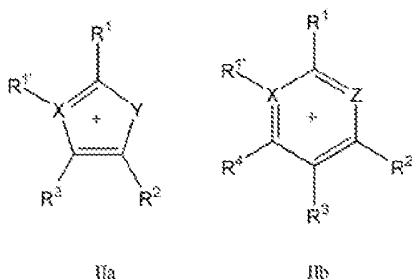
Die vorliegende Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Herstellung 1,3-heteroaromatischer

20 Alkylcarbonate der Formel I



in der

25  $[A]^+$  für eine Formel IIa oder IIb steht;



X, Z unabhängig voneinander für N, P, As oder Sb stehen;

30 Y für O, S, Se, Te, N-R, P-R, As-R oder Sb-R steht;

R für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl steht;

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  für ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  bilden gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder ggf. substituierten  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Verbindung der Formel I' erhalten wird;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ , Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können, und wobei  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können; oder

$R$  und  $R^1$ , oder  $R$  und  $R^2$ , oder in Fall der Formel IIb zusätzlich  $R^2$  und  $R^3$ , oder  $R^3$  und  $R^4$  bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder  $\text{N-C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl unterbrochen sein kann;

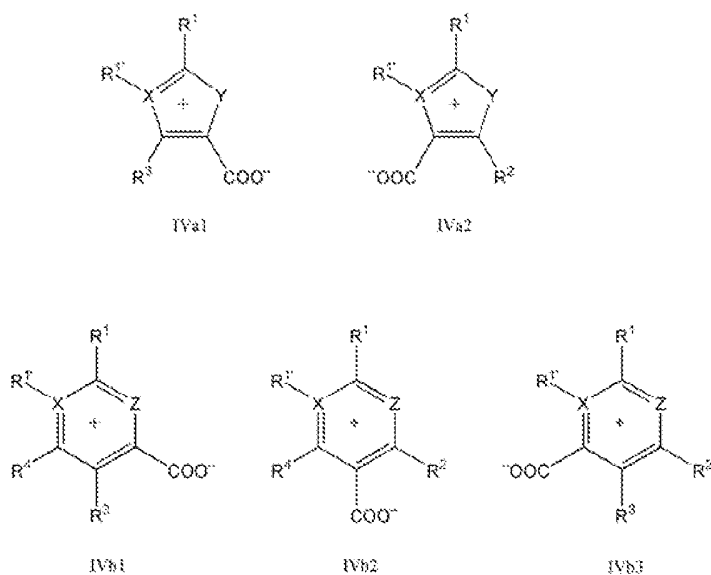
wobei mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff ist;

welche frei von 1,3-heteroaromatischen Carboxylaten der Formel III

[E] (III),

25 in der

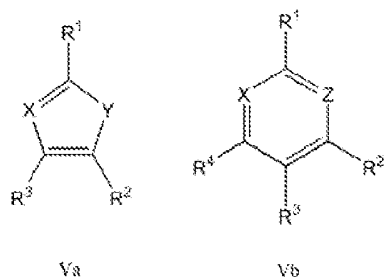
[E] für eine Formel IVa1, IVa2; IVb1, IVb2, oder IVb3 steht;



und X, Y, Z, R<sup>1'</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben genannten Bedeutungen haben,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß ein 1,3-Heteroaromat der Formel Va bzw. Vb



10 wobei

X, Y, Z und R<sup>1</sup> die oben genannten Bedeutungen haben; und

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können, und  
 15 wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können; oder

R und R<sup>1</sup>, oder R und R<sup>2</sup>, oder in Fall der Formel IIb zusätzlich R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus,  
 20 wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere



Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann; und  
wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> Wasserstoff ist;

5 mit Alkylcarbonat der Formel VI



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben genannte Bedeutung haben,

10

in einem Lösungsmittel, welches Protonen freisetzen kann und/oder Wasserstoffbrücken ausbildet und/oder ein Dipolmoment hat, vorzugsweise in einem protischen Lösungsmittel oder in einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch hiervon, umgesetzt, wobei der Anteil an Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei 5 bis 25 Gew.%, bevorzugt 8 bis 20  
15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches liegt.

In einer Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-Heteroaromaten der Formel Va oder Vb umgesetzt, wobei

X, Z unabhängig voneinander für N stehen; und

20

Y für O, S oder N-R steht.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I hergestellt, wobei

25

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl steht, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl steht;

30

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen;  
35 oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder ggf. substituierten  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder

$R$  und  $R^1$ , oder  $R$  und  $R^2$ , oder in Fall der Formel IIb zusätzlich  $R^2$  und  $R^3$ , oder  $R^3$  und  $R^4$  bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl unterbrochen sein kann.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I hergestellt, wobei

$R$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl steht, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl;

vorzugsweise für

Wasserstoff;

$\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl,

Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triaccontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit  $0 \leq a \leq 5$ ; steht;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl;

vorzugsweise für

- $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;
- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;
- $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;
- Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder
- $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  bilden gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder einen  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen;

5 vorzugsweise für

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-;

10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 15 Phenyl, TolyI oder Benzyl;

vorzugsweise für

Wasserstoff;

Halogen,

20  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 25 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

30  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

35  $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ,  $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  oder  $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ ;

$\text{OR}^a$ , insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

$\text{COR}^a$ , insbesondere Formyl, oder Acetyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

5  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

$C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

10  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

15 Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

$C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen; oder

20

R und  $R^1$ , oder R und  $R^2$ , oder in Fall der Formel IIb zusätzlich  $R^2$  und  $R^3$ , oder  $R^3$  und  $R^4$  bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $COR^a$  substituiert ist, wobei  $R^a$ ,  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

25

vorzugsweise

30

R und  $R^1$ , oder R und  $R^2$ , oder in Fall der Formel IIb zusätzlich  $R^2$  und  $R^3$ , oder  $R^3$  und  $R^4$  bilden ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $COR^a$  substituiert ist, wobei  $R^a$ ,  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen.

35

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I hergestellt, wobei

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten

5 Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen;

10 vorzugsweise für

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

20  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

25  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

30  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

$C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

35  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen; oder

- 10 In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I hergestellt, wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder einen -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

15

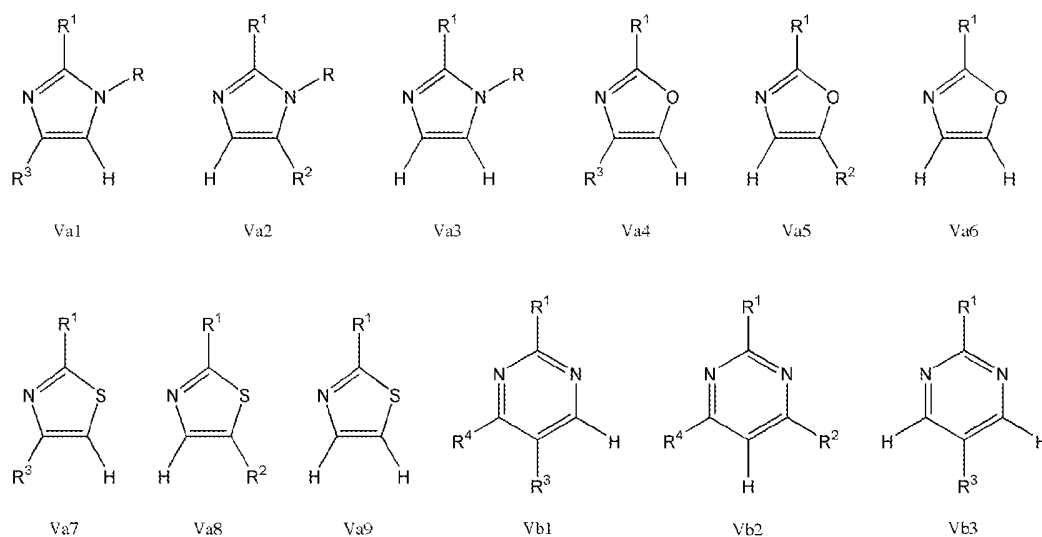
vorzugsweise für

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-.

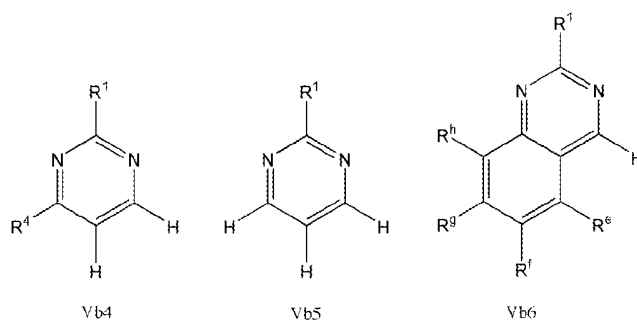
- 20 In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat oder 1,3-Propylencarbonat eingesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren Heteroaromaten ausgewählt aus den Heteroaromaten der Formeln Va1 bis Va9, Vb1 bis Vb6 umgesetzt:

25







wobei die Reste R und R<sup>1</sup>, die voranstehend genannte Bedeutungen haben;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> mit Ausnahme von Wasserstoff die voranstehend genannte Bedeutungen  
 5        haben, und

R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> und R<sup>h</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-,  
 Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> oder  
 COR<sup>c</sup>, wobei R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

10        vorzugsweise für

Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren

15        Heteroaromaten ausgewählt aus den Heteroaromaten der Formeln Va4 bis Va9, Vb1 bis Vb6  
 umgesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren

20        Heteroaromaten ausgewählt aus den Heteroaromaten der Formeln Va1 bis Va3,  
 vorzugsweise Va1 oder Va2, umgesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren

Heteroaromaten ausgewählt aus den Heteroaromaten der Formeln Va3, vorzugsweise Va3,  
 umgesetzt, insbesondere mit Alkylcarbonaten der Formel VI, wobei

25        R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander für C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-  
 Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten  
 Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste  
 ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen,  
 OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 30        Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder einen  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen;

- 5 vorzugsweise für  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  
 $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-;

- In einer weiteren Ausgestaltungsform werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren  
 10 Heteroaromaten der Formeln Va3 mit Dimethylcarbonat umgesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden protische Lösungsmittel, polare Lösungsmittel oder Gemische hiervon eingesetzt.

- 15 In einer besonderen Ausgestaltungsform werden protische Lösungsmittel eingesetzt. Hierbei kommen z. B. Wasser,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-2-butanol oder 2,2-Dimethyl-1-propanol,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Polyole, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol,  
 20 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, meso-2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,2,3-Propantriol oder Polyvinylalkohol, Hydroxy- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -cycloalkane, vorzugsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol, Hydroxy- $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Alkene, vorzugsweise 3-Propenol oder 2-Butenol-1, Hydroxy-phenyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkane, vorzugsweise Benzylalkohol,  $\alpha$ -Phenylethylalkohol,  
 25  $\beta$ -Phenylethylalkohol, Diphenyltricarbinol oder Triphenylcarbinol,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylthiole, vorzugsweise Methanthiol, Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, 2-Butanthiol, 2-Methyl-1-propanthiol, 2-Methyl-2-propanthiol, 2-Pentanthiol, 3-Pentanthiol, 2-Methyl-1-butanthiol, 3-Methyl-1-butanthiol, 2-Methyl-2-butanthiol, 3-Methyl-2-butanthiol oder 2,2-Dimethyl-1-propanthiol,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Polythiole, vorzugsweise 1,2-Ethandithiol,  
 30 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,2-Butandithiol, 1,2-Butylenglycthiol, 1,3-Butandithiol, 1,4-Butandithiol, meso-2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,8-Octandithiol, 1,9-Nonandithiol oder 1,2,3-Propantrithiol, Mercapto- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -cycloalkan, vorzugsweise Cyclopentanthiol oder Cyclohexanthiol, oder Mercapto- $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -alken, vorzugsweise 3-Propenthiole oder 2-Butenthiole-1 oder Gemische hiervon in Betracht. Besonders bevorzugt  
 35 werden  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkohole eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltungsform wird als Lösungsmittel jener Alkohol eingesetzt, welcher zumindest zu einem Rest des Alkylcarbonats der Formel VI korrespondiert.

- 5 In einer besonderen Ausgestaltungsform werden polare Lösungsmittel eingesetzt. Hierbei kommen z. B Ketone, vorzugsweise Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon Benzonitril, Nitrile, vorzugsweise Acetonitril oder Benzonitril, Ether, vorzugsweise Anisol, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran Diethylether, tert-Butylmethylether, Ethylenglycoldimethylether oder Triethylenglycoldimethylether, Ester, vorzugsweise gamma -Butyrolacton oder
- 10 Essigsäureethylester, Dialkylformamide, vorzugsweise Dimethylacetamid oder Dimethylformamid Dimethylsulfoxid, , Nitrobenzol, Nitromethan oder Sulfolan oder Gemische hiervon in Betracht, .

- In einer weiteren besonderen Ausgestaltungsform werden Gemische von polaren
- 15 Lösungsmittel, wie voranstehend genannt, und protischen Lösungsmittel wie voranstehend genannt, eingesetzt.

- In einer weiteren besonderen Ausgestaltungsform können als protische und/oder polare Lösungsmittel ionische Flüssigkeiten oder Schmelzen ionischer Feststoffe, oder Gemische
- 20 einer ionischen Flüssigkeit oder eine Schmelze eines ionischen Feststoffs mit einem protischen Lösungsmittel, wie voranstehend genannt, oder Gemische einer ionischen Flüssigkeit oder einer Schmelze eines ionischen Feststoffs mit einem polaren Lösungsmittel, eingesetzt werden.

- 25 Der Anteil des Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemisches liegt in der Regel bei 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

- Die Reaktion wird in der Regel bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 50°C bis
- 30 200°C, besonders bevorzugt 80°C bis 150°C und ganz besonders bevorzugt 90°C bis 120°C, durchgeführt.

- Üblicherweise liegt die Reaktionszeit im Bereich von 5 Minuten bis 30 Tage, bevorzugt 0,5 Stunde bis eine Woche, besonders bevorzugt 1 Stunden bis 4 Tage, ganz besonders
- 35 bevorzugt 6 Stunden bis 36 Stunden.

Die Umsetzung erfolgt bei einem Druck von 1 bis 50 bar, vorzugsweise bei dem Eigendruck des Reaktionsgemisches.

Die Reaktion kann unter Luft- oder Wasserdampf-Atmosphäre oder Schutzgas-Atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff oder Argon durchgeführt werden durchgeführt werden  
5 (Anspruch 13).

Von Fall zu Fall kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchzuführen.

10 In einer Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit eines Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchgeführt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchgeführt. Als Reduktionsmittel  
15 kommen beispielsweise Aluminiumhydride oder Borhydride, wie  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{LiBH}_4$  in Betracht, als Reduktionsmittelsysteme Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Platinmetalle, insbesondere Pt, Pd, Rh, Ru oder Ir.

20 Von Fall zu Fall kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart einer Lewissäure durchzuführen. Hierbei wird üblicherweise eine Lewissäure, welche mindestens ein Element der 1. bis 13. Gruppe des Periodensystems oder der Gruppe der Lanthaniden (Atomnummer 57 bis 71) enthält, eingesetzt. Vorzugsweise enthält die Lewissäure mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Mangan,  
25 Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, Cer, Lanthan, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Lutetium; insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer, Titan und Aluminium.

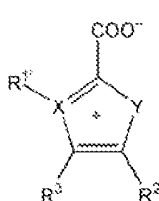
Üblicherweise werden als Lewis-Säuren die Oxide, Carbonate, Halogenide oder Silikate der  
30 voranstehenden Element eingesetzt, sowie Zeolithe. Besonders bevorzugt sind Oxide, Carbonate, Halogenide oder Silikate von Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer, Titan oder Aluminium oder Gemische hiervon, oder Zeolithe.

In der Regel werden 0,001 mol% bis 90 mol%, bevorzugt 0,1 mol% bis 10 mol%, besonders  
35 bevorzugt 0,5 mol% bis 5 mol%, bezogen den 1,3-Heteroaromaten der Formel Va bzw. Vb, an Lewissäure eingesetzt.

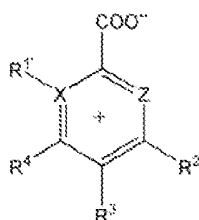
Die Lewisäuren können im Reaktionsgemisch beispielsweise homogen gelöst, suspendiert oder heterogen als Feststoff vorliegen. Gegebenenfalls können die einzusetzenden Lewisäuren auch auf einem Träger aufgebracht sein. Als geeignete Träger seien beispielsweise metallische Oxide oder Polymere genannt.

5

Falls ein Heteroaromat der Formel Va bzw. Vb mit  $R^1$  = Wasserstoff eingesetzt wird, kann neben dem 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonat der Formel I mit  $R^1$  = Wasserstoff 1,3-heteroaromatisches 2-Carboxylat der Formeln VIIa bzw. VIIb entstehen:



VIIa



VIIb

10

Die Umsetzung kann batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt nach dem für den Fachmann üblichen Bedingungen. In der Regel wird die Reaktionsmischung wird gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt; durch Heizen oder Kühlen kann die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt werden.

15

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt ebenfalls nach gängigen Methoden, wie Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere Verfahren. Üblicherweise werden flüchtige Komponenten bei einer Temperatur kleiner  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise kleiner  $70^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt kleiner  $50^{\circ}\text{C}$ , ggf. bei vermindertem Druck entfernt.

20

25

Weiterhin können durch Extraktion nicht umgesetzte Edukte, ggf. anwesende Katalysatoren etc. abgetrennt werden. Als Lösungsmittel kommen hier z.B. Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Petrolether, Benzin, Diesel, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol oder p-Xylol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Ester wie Ethylacetat, Methylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan, oder Gemische hiervon in Betracht, wobei ggf. zusätzlich ein Hilfslösungsmittel wie ein Alkohol,

30

insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, ein Dialkylformamid, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, ein Keton, wie Aceton, Methylethylketon, ein Sulfoxid, wie Dimethylsulfoxid, oder ein Nitril, wie Acetonitril,  
5 oder ein Gemisches hiervon, zugegeben werden kann.

Üblicherweise werden die 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I in Lösung gelagert, wobei in der Regel als Lösungsmittel der zum 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonat korrespondierende Alkohol eingesetzt wird. Diese Lösungen werden erhalten,  
10 indem man das 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonat der Formel I mit dem entsprechenden Alkohol versetzt oder indem bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes die Entfernung des Alkohols unterbrochen wird, wenn der gewünschte Gehalt erreicht ist.

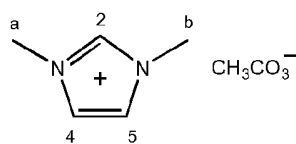
Die Erfindung betrifft ferner 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I, welche frei  
15 von 1,3-heteroaromatischen Carboxylaten der Formel III sind, und welche gemäß dem voranstehenden Verfahren dargestellt werden.

Im Folgenden wird die Erfindung durch ein typisches Beispiel näher beschrieben.  $^1\text{H}$ -Kernmagnetresonanzspektren ( $^1\text{H}$ -NMR) wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 in  $\text{d}^6$ -DMSO und  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen, Gehaltsbestimmungen mit NMR werden mit G(NMR)  
20 abgekürzt. Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden auf einem Bruker Esquire 3000 in wäßrig-methanolischer Lösung im positiv und negativ Mode gemessen. Die relative molare Masse wird mit „ $M_r$ “ abgekürzt und in g/mol angegeben, das Molequivalent wird mit „equiv.“ abgekürzt. Sämtliche Ausgangskemikalien wurden bei Sigma-Aldrich  
25 bezogen.

#### **Darstellung von 4-Carboxylat freiem 1,3-Dimethylimidazolium-methylcarbonat:**

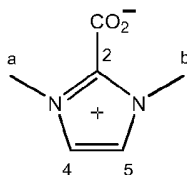
30 82g 1-Methylimidazol (CAS 616-47-7; 1,0mol) wurden mit 108g Dimethylcarbonat (CAS 616-38-6; 1,2 equiv.) und 34g (15%) Methanol (protisches Lösungsmittel) versetzt und in einem Autoklaven für 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Dimethylcarbonat wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand am Hochvakuum getrocknet und  
35 156g (98% der Theorie) einer weißen, kristallinen Substanz, bestehend aus 65% (G(NMR)) bzw. 64% (G(T)) 1,3-Dimethylimidazolium-methylcarbonat und 34% (G(NMR)) 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat, isoliert. Es konnte im 400MHz  $^1\text{H}$ -NMR kein 4-Carboxylat nachgewiesen werden.

25



5

Summenformel:  $C_7H_{12}N_2O_3$ ;  $M_r = 172,2\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (d-Werte, 400MHz,  $D_2O$ ): 3,168 (3H, s:  $CH_3CO_2^-$ ); 3,801 (6H, s:  $H_a, H_b$ ); 7,324 (2H, s:  $H_4, H_5$ ); ESI-MS (+ mode, m/z): 97,1 ( $K^+$ ), (- mode, m/z): 75,0 ( $A^-$ ); G(T): 64%; G(NMR): 65%



10

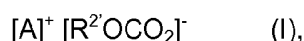
Summenformel:  $C_6H_8N_2O_2$ ;  $M_r = 140,1\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (δ-Werte, 400MHz,  $D_2O$ ): 3,903 (6H, s:  $H_a, H_b$ ); 7,286 (2H, s:  $H_4, H_5$ ); ESI-MS (+ mode, m/z): 140,1 ( $M^+$ ); 163,0 ( $M^+Na^+$ ); G(T): nicht titrierbar, da nicht pH aktiv; G(T): 34%



## PATENTANSPRÜCHE

5

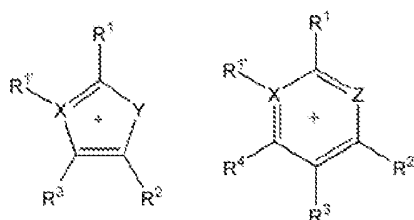
1. Verfahren zur Herstellung 1,3-heteroaromatischer Alkylcarbonate der Formel I



10

in der

$[A]^+$  für eine Formel IIa oder IIb steht;



IIa

IIb

X, Z unabhängig voneinander für N, P, As oder Sb stehen;

15

Y für O, S, Se, Te, N-R, P-R, As-R oder Sb-R steht;

R für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl steht;

$R^1, R^2$  für ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

20

$R^1$  und  $R^2$  bilden gemeinsam eine  $-CHR^a-CHR^b-$ -Kette,  $-CHR^a-CH_2-CHR^b-$ -Kette oder ggf. substituierten  $-C_6H_4-1,2$ -diyl-Rest, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl stehen; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Verbindung der Formel I' erhalten wird;

25

$R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können, und wobei  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können; oder

30

R und  $R^1$ , oder R und  $R^2$ , oder in Fall der Formel IIb zusätzlich  $R^2$  und  $R^3$ , oder  $R^3$  und  $R^4$  bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder

mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;

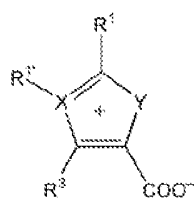
wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff ist;

5 welche frei von 1,3-heteroaromatischen Carboxylaten der Formel III

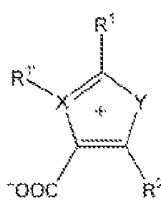
[E] (III),

in der

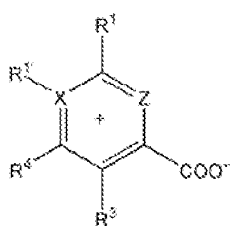
10 [E] für eine Formel IVa1, IVa2; IVb1, IVb2, oder IVb3 steht;



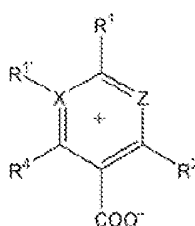
IVa1



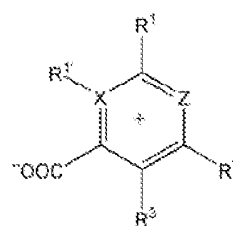
IVa2



IVb1



IVb2



IVb3

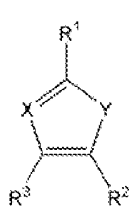
und X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben genannten Bedeutungen haben,

15

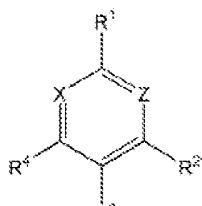
sind,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein 1,3-Heteroaromat der Formel Va bzw. Vb



Va



Vb

20

wobei

X, Y, Z und R<sup>1</sup> die oben genannten Bedeutungen haben; und

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste substituiert sein können; oder

R und R<sup>1</sup>, oder R und R<sup>2</sup>, oder in Fall der Formel IIb zusätzlich R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann; und

wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff ist;

mit Alkylcarbonat der Formel VI



wobei R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> die oben genannte Bedeutung haben,

in einem protischen Lösungsmittel oder einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch hiervon umgesetzt, wobei der Anteil an Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei 5 bis 25 Gew.%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein 1,3-Heteroaromat der Formel Va oder Vb umgesetzt wird, wobei
 

X, Z unabhängig voneinander für N stehen; und

Y für O, S oder N-R steht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein 1,3-heteroaromatisches Alkylcarbonat der Formel I hergestellt wird, wobei
 

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl steht, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1

bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl steht;

5 R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen; oder

R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder ggf. substuierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen; oder

20 R und R<sup>1</sup>, oder R und R<sup>2</sup>, oder in Fall der Formel IIb zusätzlich R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildetete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein 1,3-heteroaromatisches Alkylcarbonat der Formel I hergestellt wird, wobei

35 R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl steht;

vorzugsweise für

5

Wasserstoff;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

10

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

20

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

25

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

30

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

35

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen;

R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- 5 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;
- 10 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;
- Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder
- 15 C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen; oder
- R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder einen -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;
- 25 vorzugsweise für
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,
- CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-;
- 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, OR<sup>c</sup>, COR<sup>c</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;
- 35

vorzugsweise für

Wasserstoff;

Halogen,

5 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

15 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

OR<sup>a</sup>, insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

COR<sup>a</sup>, insbesondere Formyl, oder Acetyl;

25 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

30 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

35 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;



Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen; oder

R und R<sup>1</sup>, oder R und R<sup>2</sup>, oder in Fall der Formel IIb zusätzlich R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind 5- oder 6-gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup> substituiert ist, wobei R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise

R und R<sup>1</sup>, oder R und R<sup>2</sup>, oder in Fall der Formel IIb zusätzlich R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bilden ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup> substituiert ist, wobei R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein 1,3-heteroaromatisches Alkylcarbonat der Formel I hergestellt wird, wobei

R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-

Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen;

- 5 vorzugsweise für  
 $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;
- 10  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;
- 15  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;
- $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- 20  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;
- $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;
- 30  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;
- $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;
- 35 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

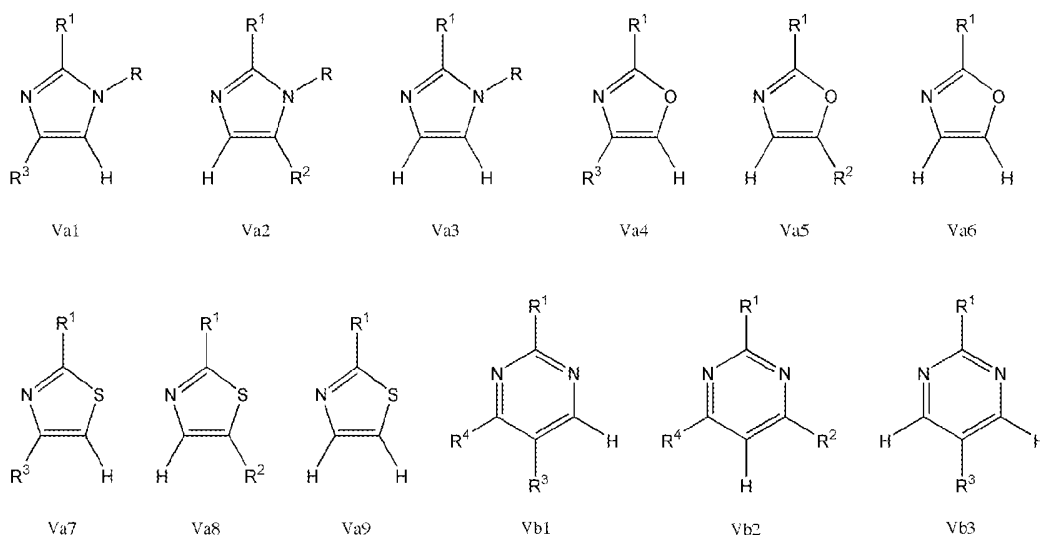
Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen.

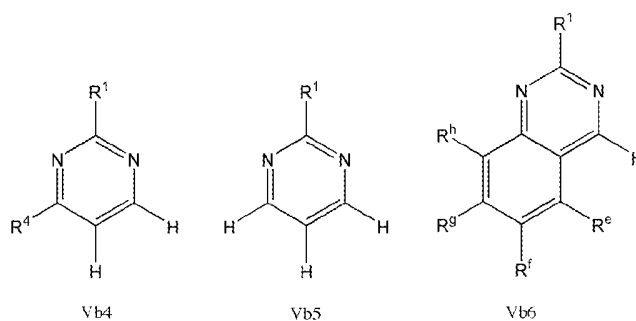
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß ein heterocyclisches Alkylcarbonat der Formel I, hergestellt wird, wobei

R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder einen -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

vorzugsweise für

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-.





wobei

R und R<sup>1</sup> die in den Ansprüchen 1 bis 7 genannte Bedeutung haben,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> mit Ausnahme von Wasserstoff die in den Ansprüchen 1 bis 7 genannte Bedeutung haben,

R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> und R<sup>h</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> oder COR<sup>c</sup>, wobei R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein protisches Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohol, vorzugsweise Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-2-butanol oder 2,2-Dimethyl-1-propanol, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Polyol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, meso-2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol oder 1,2,3-Propantriol, Hydroxy-C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkan, vorzugsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol, Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken, vorzugsweise 3-Propenol oder 2-Butenol-1, oder Hydroxy-phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkan, vorzugsweise Benzylalkohol, α-Phenylethylalkohol, β-Phenylethylalkohol, Diphenyltricarbinol oder Triphenylcarbinol; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiole, vorzugsweise Methanthiol, Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, 2-Butanthiol, 2-Methyl-1-propanthiol, 2-Methyl-2-propanthiol, 2-Pentanthiol, 3-Pentanthiol, 2-Methyl-1-butanthiol, 3-Methyl-1-butanthiol, 2-Methyl-2-butanthiol, 3-Methyl-2-butanthiol oder 2,2-Dimethyl-1-propanthiol, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Polythiol, vorzugsweise 1,2-Ethandithiol, 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,2-Butandithiol, 1,3-Butandithiol, 1,4-Butandithiol, meso-2,3-

Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,8-Octandithiol oder 1,9-Nonandithiol, 1,2,3-Propantrithiol, Mercapto-C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkan, vorzugsweise Cyclopentanthiol oder Cyclohexanthiol oder Mercapto-C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-alken, vorzugsweise 3-Propenthiole oder 2-Butenthiole-1 oder ein Gemisch hiervon eingesetzt wird.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein polares Lösungsmittel aus der Gruppe der Ketone, vorzugsweise Aceton, Methyl-ethylketon oder Diethylketon, Nitril, vorzugsweise Acetonitril oder Benzonitril, Ether, vorzugsweise Anisol, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Triethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldimethylether, Diethylether, oder tert-Butylmethylether, Ester, vorzugsweise gamma-Butyrolacton oder Essigsäureethylester, Dialkylformamide, vorzugsweise Dimethylacetamid oder Diethylformamid, Dimethylsulfoxid, Nitrobenzol, Nitromethan oder Sulfolan, oder ein Gemisch hiervon eingesetzt wird.

10

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine ionische Flüssigkeit oder eine Schmelze eines ionischen Feststoffs, oder ein Gemisch einer ionischen Flüssigkeit oder eine Schmelze eines ionischen Feststoffs mit einem protischen Lösungsmittel, wie in Anspruch 8 genannt, oder ein Gemisch einer ionischen Flüssigkeit oder eine Schmelze eines ionischen Feststoffs mit einem polaren Lösungsmittel, wie in Anspruch 9 genannt, eingesetzt wird.

20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 50°C bis 200°C, besonders bevorzugt 80°C bis 150°C und ganz besonders bevorzugt 90°C bis 120°C, durchgeführt wird.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit in einem Bereich von 5 Minuten bis 30 Tagen, bevorzugt 0,5 Stunde bis einer Woche, besonders bevorzugt 1 Stunden bis 4 Tage, ganz besonders bevorzugt 6 Stunden bis 36 Stunden, liegt.

30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese Umsetzung unter Luft-oder Wasserdampf-atmosphäre- oder Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoff oder Argon durchgeführt wird.

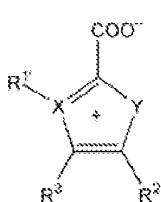
35

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels, vorzugsweise einem Aluminiumhydrid, einem Borhydrid oder in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator ausgewählt aus der Gruppe der Platinmetalle, insbesondere  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  oder  $\text{H}_2$  in Gegenwart eines Katalysator der Platingruppe, wie Pt, Pd, Rh, Ru oder Ir, durchgeführt wird.

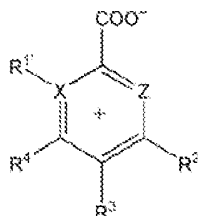
5

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung eines 1,3-Heteroaromats der Formel Va oder Vb mit  $\text{R}^1$  = Wasserstoff ein Gemisch eines 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonats der Formel I und eines 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats der Formel VIIa bzw. VIIb erhält,



VIIa



VIIb

15

wobei die Variablen X, Y, Z,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die in den Ansprüchen 1 bis 14 genannte Bedeutung haben.

20

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel jener Alkohol eingesetzt wird, welcher zumindest zu einem der Reste des Alkylcarbonats der Formel VI korrespondiert.

25

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt wird.

30

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf,

Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere Verfahren erfolgt.

20. 1,3-heteroaromatische Alkylcarbonate der Formel I welche frei von 1,3-  
5 heteroaromatischen Carboxylaten der Formel III sind, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 19.





**3.4.3 Patent: Method for Reacting 1,3-Heteroaromatic 2-Carboxylates with Water**

R. Kalb, *WO2008052863*, applied and granted in the EU.

R. Kalb invented the claimed method, performed all of the conceptual and most of the practical experimental work and evaluated the results. He wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.



## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Mai 2008 (08.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/052863 A2**(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07D 233/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060684

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2007 (09.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1686/2006 10. Oktober 2006 (10.10.2006) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): PROIONIC PRODUCTION OF IONIC SUBSTANCES GMBH &amp; CO KEG [AT/AT]; Peter-Tunner-Strasse 19, A-8700 Leoben (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KALB, Roland [AT/AT]; Gösserstrasse 44, A-8700 Leoben (AT).

(74) Anwalt: VINAZZER, Edith; Schönburgstrasse 11/7, A-1040 Wien (AT).

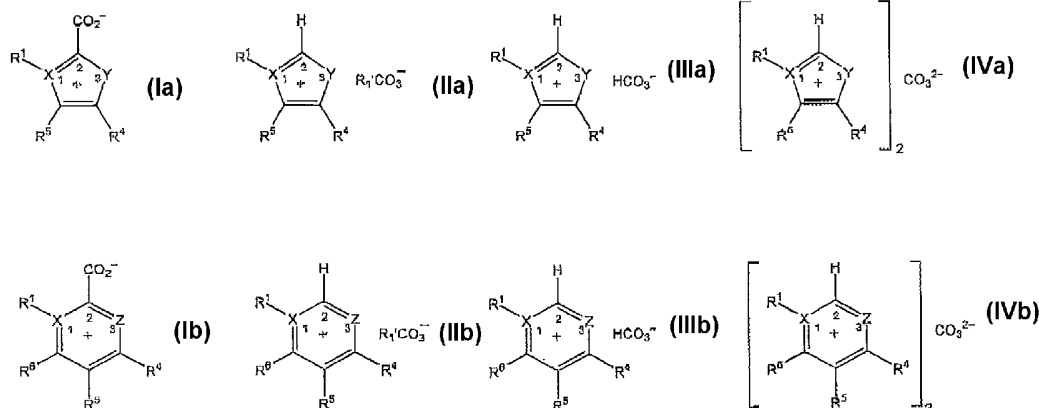
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REACTING 1,3-HETEROAROMATIC 2-CARBOXYLATES WITH WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON 1,3-HETERO-AROMATISCHEN 2-CARBOXYLATEN MIT WASSER



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1,3-heteroaromatic hydrogen carbonates of formula (IIIa) and/or (IIIb) and/or 1,3-heteroaromatic carbonates of formula (IVa) and/or (IVb). According to the method, 1,3-heteroaromatic 2-carboxylates of formula (Ia) and/or (Ib) or mixtures of 1,3-heteroaromatic 2-carboxylates and 1,3-heteroaromatic alkyl carbonates and/or 1,3-heteroaromatic aryl carbonates of formula (IIa) and/or (IIb), are hydrolysed with water to form 1,3-heteroaromatic hydrogen carbonates and/or 1,3-heteroaromatic carbonates. Said hydrolysis is carried out in the absence of Brønsted acids or Brønsted-bases.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten der Formel (IIIa) und/oder (IIIb) und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten der Formel (IVa) und/oder (IVb). Dabei werden 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der Formel (Ia) und/oder (Ib) oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel (IIa) und/oder (IIb), mit Wasser zu 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten hydrolysiert, wobei diese Hydrolyse in Abwesenheit von Brønsted-Säuren oder Brønsted-Basen durchgeführt wird.

**WO 2008/052863 A2**

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

5                   **VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON 1,3-HETERO-AROMATISCHEN  
2-CARBOXYLATEN MIT WASSER**

10   Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten aus 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten.

Ionische Verbindungen – Verbindungen, welche ionische Flüssigkeiten oder ionische  
15   Feststoffe oder Gemische derselben sind - weisen äußerst interessante Eigenschaften auf, wie beispielsweise das Fehlen eines (meßbaren) Dampfdrucks (mit wenigen Ausnahmen: siehe Martyn J. Earle, José M.S.S. Esperanc, Manuela A. Gilea<sup>1</sup>, José N. Canongia Lopes, Luis P.N. Rebelo, Joseph W. Magee, Kenneth R. Seddon & Jason A. Widegren, Nature 2006, Vol.439, 831-834), einen sehr großen Liquidusbereich, gute elektrische Leitfähigkeit  
20   und ungewöhnliche Solvatations-Eigenschaften. Diese Eigenschaften prädestinieren sie für den Einsatz in verschiedenen Bereichen technischer Anwendungen. So können sie beispielsweise als Lösungsmittel (bei organischer und anorganischer Synthese im Allgemeinen, bei der Übergangsmetallkatalyse, der Biokatalyse, der Phasentransfer-Katalyse, bei Mehrphasen-Reaktionen, in der Photochemie, in der Polymersynthese und der  
25   Nanotechnologie), als Extraktionsmittel (bei der flüssig-flüssig- und der flüssig-gasförmig Extraktion im Allgemeinen, der Entschwefelung von Rohöl, der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, der Flüssigmembranextraktion), als Elektrolyte (in Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Solarzellen, Sensoren, in der Elektrochromie, der Galvanotechnik, in der elektrochemischen Metallbearbeitung, in der elektrochemischen  
30   Synthese im Allgemeinen, bei der elektroorganischen Synthese, der Nanotechnologie), als Schmierstoffe, als Thermofluide, als Gele, als Reagenzien zur organischen Synthese, in der „Green Chemistry“ (Ersatz für Volatile Organic Compounds), als Antistatika, in Spezialanwendungen der Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie, Kapillarzonenoelektrophorese), als Flüssigkristalle, etc. eingesetzt werden. Diesbezüglich wird  
35   beispielsweise auf „Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“ und „Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157“ verwiesen.

Die Optimierung der Eigenschaften für die jeweilige Anwendung kann in weiten Grenzen durch eine Variation der Struktur von Anion und Kation bzw. eine Variation ihrer Kombination erfolgen, was den ionischen Flüssigkeiten die Bezeichnung „Designer Solvents“ (siehe beispielsweise Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37) eingebracht hat. In diesem Sinne wurden viele unsystematische Einzelsynthesen für die Herstellung ionischer Verbindungen im Labor- und Technikumsmaßstab entwickelt. Dementsprechend sind die Kosten der Produktion dieser Verbindungen extrem hoch und die Umsetzbarkeit im Industriemaßstab schwer realisierbar.

- 10 Ausgangsverbindungen der Synthesen solcher ionischer Verbindungen sind im Allgemeinen alkyl- oder arylsubstituierte organische Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelnucleophile (Amine, Phosphine, Sulfide, Heteroaromaten). Die derzeit bekannten Synthesemethoden werden am Beispiel der Synthese quaternärer Ammoniumverbindungen (siehe nachstehende Abbildung 1) hier kurz erläutert:

15

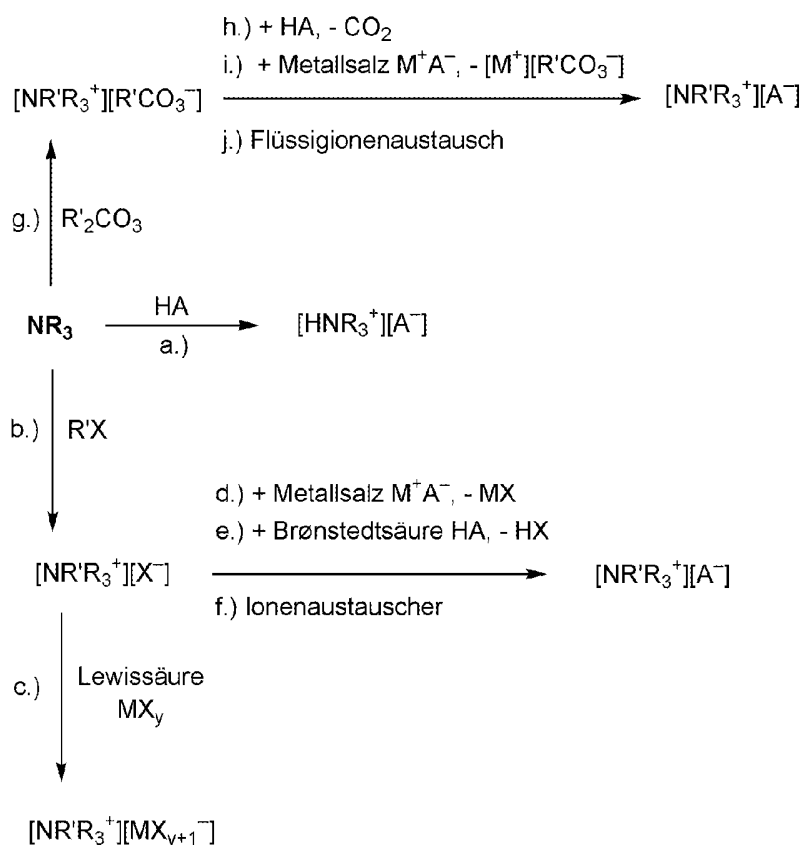


Abbildung 1

a. **Brønsted-Säure/Basenreaktion**

Ein Amin  $\text{NR}_3$  reagiert mit einer Protonensäure  $\text{HA}$  unter Bildung des Salzes  $[\text{HNR}_3^+][\text{A}^-]$ . Diese Darstellung ionischer Flüssigkeiten ist die älteste bekannte (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) und führt  
 5 beispielsweise bei der Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure zur Bildung von Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von  $F_p = 13^\circ\text{C}$ . In diesem Fall ist das Kation nicht quaterniert sondern nur protoniert. Diese organischen Salze kommen für typische Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten meist nicht in Frage, weil sie thermisch und chemisch instabil sind.

b. **Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz**

Das Amin  $\text{R}_3\text{N}$  wird mit einem Alkylierungs- oder Arylierungsreagens  $\text{R}'\text{X}$  in einer nucleophilen Substitution unter Bildung eines quaternierten Ammoniumsalzes  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  umgesetzt (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem.  
 15 Commun., 13, 1992, 965). Als typische Alkylierungsmittel kommen dabei Halogenalkane wie z.B. 1-Chlorbutan, 1-Bromethan, Methyljodid oder Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat zur Anwendung. Diese Alkylierungsmittel sind zwar reaktiv und bilden rasch das gewünschte Produkt, sie sind aber wie alle starken Alkylierungsreagenzien relativ toxisch, zum Teil  
 20 cancerogen und im Falle der Halogenalkane ggf. atmosphärenscheidend. Die gebildete ionische Verbindung  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  kann wiederum selbst Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen gemäß den Reaktionen c – f sein. Sie ist im allgemeinen stark hygroskopisch.

c. **Reaktion mit einer Lewis-Säure**

Zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von Halogenmetallat-Anionen (siehe z.B. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg.  
 Chem. 1982, 21, 1263) kann das quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  direkt mit einer entsprechenden Lewis-Säure  $\text{MX}_y$  zur gewünschten Verbindung  
 30  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{MX}_{y+1}^-]$  umgesetzt werden. Im Falle des Tetrachloroaluminat-Anions  $[\text{AlCl}_4]^-$  wird z.B. ein entsprechendes Ammoniumchlorid  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{Cl}^-]$  direkt mit Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3$  versetzt.

Auf Halogenmetallat basierende ionische Flüssigkeiten sind extrem Wasser und  
 35 Sauerstoff empfindlich, sehr korrosiv und werden nur für ganz spezielle Zwecke eingesetzt (beispielsweise Olefin-Oligomerisierung, Friedel-Crafts Reaktionen). Bereits geringste Spuren Wasser führen zur Hydrolyse unter Bildung von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$

oder HI. Ihre Synthese gestaltet sich dementsprechend schwierig, nicht zuletzt auch aufgrund der Tatsache, daß das Ausgangsmaterial  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  stark hygroskopisch ist.

5      **d. Anionenaustausch via Metathese**

Hierbei wird das Anion eines quartären Ammoniumsalzes, das beispielsweise durch Alkylierung bzw. Arylierung gebildet wird, gegen das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  ausgetauscht. Hierzu wird das Salz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  in einem trockenen, organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Dichlormethan) mit einer stöchiometrischen  
10 Menge eines Metallsalzes (meist ein entsprechendes Alkali- oder Erdalkalisalz)  $[\text{M}^+][\text{A}^-]$  versetzt, welches das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  aufweist. Der Reaktionsansatz wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit typischerweise für einige Tage bis Wochen kräftig gerührt, wobei die gewünschte ionische Flüssigkeit in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist und das Anion  $[\text{X}^-]$  als unlösliches, festes Metallsalz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$   
15 ausfällt und durch Filtration entfernt wird. Neben der sehr langen Reaktionszeit und den großen Mengen von Abfall  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ist bei diesem Verfahren von Nachteil, daß man trockene Lösungsmittel verwenden muss, um einen kompletten Umsatz zu erzielen; ansonsten löst sich das zu entfernende Salz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  in größeren Mengen im Lösungsmittel, wobei diese Halogenidspuren den späteren Einsatz der ionischen  
20 Flüssigkeit limitieren (Halogenide sind beispielsweise Katalysatorgifte; Entsorgung durch Verbrennen ist problematisch).

Das wasserfreie Arbeiten ist insbesondere im Industriemaßstab problematisch, da das Edukt  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  im Allgemeinen sehr hygroskopisch ist und der  
25 Produktionsprozess daher unter Ausschluss jeglicher Luftfeuchtigkeit erfolgen muss. Die genannten Nachteile könnten zwar durch den Einsatz von wässrigen Lösungsmittelsystemen und Silbersalzen  $[\text{Ag}^+][\text{A}^-]$  behoben werden (wobei die auch in Wasser sehr schwerlöslichen Silberhalogenide ausfallen), dies ist allerdings im Industriemaßstab aus ökonomischen Gründen völlig ausgeschlossen.

30 Ein kürzlich zum Patent angemeldetes einstufiges Produktionsverfahren (Wasserscheid, Peter.; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Germany), 2002), welches die Reaktionen b und d vereint, kann zwar das Problem des Ausschlusses von Luftfeuchtigkeit zum Teil entschärfen (keine Isolation der hygroskopischen Zwischenstufe  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  notwendig), allerdings  
35 bleiben die Reaktionszeiten nach wie vor äußerst lang, es fällt weiterhin Abfall an und die potentielle Gefahr der Verunreinigung des Endproduktes mit Halogenid-Ionen ist



allgegenwärtig; darüber hinaus lassen sich Kondensationsprodukte und Verunreinigungen, die bei der Darstellung der hier nicht isolierten Zwischenstufe entstehen, nur nachträglich unter erheblich größerem Aufwand aus dem fertigen Produkt entfernen.

5

Allen Anionenaustauschverfahren via Metathese ist aber insbesondere gemeinsam, daß sie nicht allgemein anwendbar sind und nur für ganz bestimmte Kombinationen aus Kationen und Anionen zufriedenstellend funktionieren. Nur wenn die gewünschte ionische Flüssigkeit im Lösungsmittel ausreichend löslich ist (kann oft problematisch sein, zum Teil große Mengen Lösungsmittel nötig) und/oder das eingesetzte Metallsalz  $[M^+][A^-]$  im Lösungsmittel wesentlich besser löslich ist als das zu entfernende, kann mit Erfolg gerechnet werden. Des weiteren kann das ausgefällte Salz  $[M^+][X^-]$  zum Teil in der ionischen Flüssigkeit selbst löslich sein.

10

#### 15 e. **Anionenaustausch via Brønsted-Säure**

Eine weitere Variante des Anionenaustausches stellt die Reaktion von  $[NR'R_3^+][X^-]$  mit einer Brønstedsäure HA dar. In diesem Fall muss die zugehörige freie Säure des gewünschten Anions stärker sein als die entsprechende Säure HX, sodaß auch diese Reaktion nur für wenige Anionen  $[A^-]$  in Frage kommt. Ist HX – wie im Falle der Halogenwasserstoffsäuren – eine flüchtige Säure, kann diese verhältnismäßig leicht im Vakuum entfernt werden (ionische Flüssigkeiten besitzen im Allgemeinen keinen messbaren Dampfdruck); ist die ionische Flüssigkeit hydrophob, kann die Säure HX mit Wasser extraktiv entfernt werden. In allen anderen Fällen gestaltet sich die Isolation des Produktes schwierig.

20

25

#### f. **Anionenaustausch an einem Ionentauscherharz**

Der Austausch des Ions  $[X^-]$  gegen das gewünschte Ion  $[A^-]$  kann auch in einem allgemein bekannten Verfahren an einem herkömmlichen Anionentauscherharz erfolgen; aus ökonomischer Sicht ist dieses Verfahren im Industriemaßstab aber kaum anwendbar, da die maximale Beladung eines Harzes sehr beschränkt ist.

30

#### g. **Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Carbonat**

Hier wird das Amin  $R_3N$  mit dem Alkylierungs- oder Arylierungsmittel Dialkyl- oder Diarylcarbonat  $R'_2CO_3$  umgesetzt, wobei ein quaternäres Alkyl- oder Arylcarbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  gebildet wird. Dieses kann selbst bereits die gewünschte ionische Verbindung sein oder als Edukt zur Synthese der Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  dienen, wie in den nun folgenden Punkten h. bis j. beschrieben. Weiterhin sind aufgrund des

35

Herstellungsprozesses die so erhaltenen Verbindungen frei von (korrosiven) Halogeniden.

#### h. Anionenaustausch durch Reaktion mit einer Brønsted-Säure

5 Das gewünschte Anion  $[A^-]$  wird bevorzugt durch Reaktion des quaternären Carbonates  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit der zum Anion  $[A^-]$  konjugierten Brønsted-Säure HA eingeführt, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird. Diese Reaktion ist äußerst vielseitig, schnell, einfach und effizient und erzeugt keinen festen oder flüssigen Abfall.

#### 10 i. Anionenaustausch via Metathese

Alternativ zu der bevorzugten Reaktion mit einer Brønsted-Säure HA, kann auch eine Metathese analog zu d. durchgeführt werden, wobei nun das quaternäre Carbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit einem Metallsalz  $M^+A^-$  umgesetzt wird, wobei das Kation des Metallsalzes  $M^+$  mit dem Carbonat  $[R'CO_3^-]$  schwerlösliches  $[M^+][R'CO_3^-]$  bildet, 15 welches ausfällt und entfernt wird, sodaß die gewünschte ionische Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  zurückbleibt und isoliert werden kann. Typische Metalle  $M^+$  sind z.B. Calcium, Magnesium, Zink, Mangan etc. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ in wäßriger Lösung und benötigt im Gegensatz zu d. kein organisches Lösungsmittel.

#### 20 j. Anionenaustausch mittels Flüssigionenaustausch

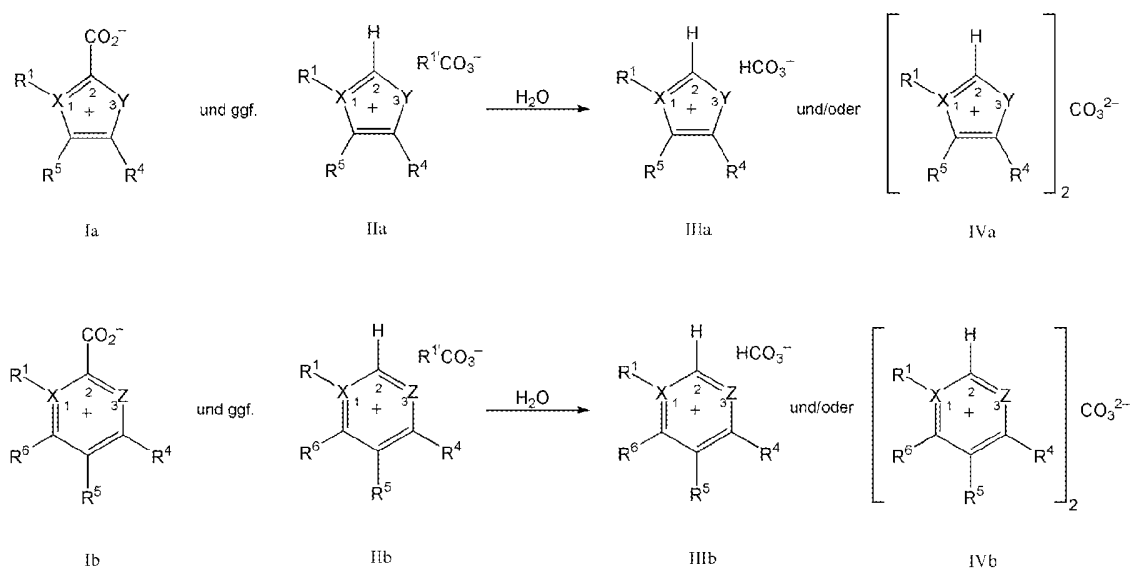
Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion eines langkettigen Carbonats  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$ , welches im Allgemeinen wegen der hohen Polarität des Anions  $[R'CO_3^-]$  wasserlöslich ist, mit einem Metallsalz  $M^+A^-$ , wobei hier das Kation  $M^+$  keine schwerlöslichen Carbonate bildet; es kommt zu einer Ionenaustauschreaktion und 25 wasserunlösliches  $[NR'R_3^+][A^-]$  scheidet sich ab, während  $[M^+][R'CO_3^-]$  in Lösung bleibt. Typischerweise gelingt diese Reaktion mit einer Vielzahl von Anionen  $A^-$ , welche in der Regel immer wesentlich unpolarer sind als das Anion  $[R'CO_3^-]$ , sodaß also das Ionenpaar  $[NR'R_3^+][A^-]$  nicht mehr wassermischbar ist und sich abscheidet.

Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung Ionischer Verbindungen, also ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Feststoffe, weisen alle ihre typischen Nachteile auf, so dass weiterhin ein Bedarf an Verfahren besteht, die diese Nachteile nicht aufweisen.

5

Es wurde nun gefunden, dass 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb mit Wasser zu 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten der Formel IVa und/oder IVb umgesetzt werden können, welche ggf. als Edukte für die Darstellung von ionische Verbindungen der Formel XXVIIa und/oder XXVIIb eingesetzt werden können:

15



- wobei diese Hydrolyse in Abwesenheit von Brønsted-Säuren oder Brønsted-Basen durchgeführt wird. Abwesenheit bedeutet, daß bis zu 1mol% Brønsted-Säure bezogen auf die Summe der 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylate (Ia und/oder Ib), und 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate und 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb), anwesend sein können, und bis zu 1mol% Brønsted-Base zusätzlich zu den Anionen R<sup>1</sup>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bezogen auf die Summe der 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylate (Ia und/oder Ib), und 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate und 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb),

20

25

anwesend sein können,

- wobei X und Z voneinander unabhängig Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As) oder Antimon (Sb) sind und Y Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se) oder Tellur (Te) oder eine N-R<sup>3</sup>, P-R<sup>3</sup>, As-R<sup>3</sup> oder Sb-R<sup>3</sup> Gruppe ist,
- 5 - wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> und R<sup>3</sup> voneinander unabhängig lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, und R<sup>3</sup> zusätzlich Wasserstoff sein kann,
- wobei die Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> voneinander unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OPO<sub>2</sub>HR<sup>a</sup>, -OPO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>H, -OSO<sub>3</sub>H, sowie die Salze der  
10 fünf letztgenannten Reste, -OSO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>a</sup>, -OPO<sub>2</sub>R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -O-R<sup>a</sup>, -SR<sup>a</sup>, -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -CONR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder gegebenenfalls substituierte lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, gegebenenfalls substituierte mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste sind und R<sup>a</sup>  
15 und R<sup>b</sup> voneinander unabhängig für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen, oder
- wobei zwei benachbarte Reste der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> mit den Ringatomen, an welche sie gebunden sind, ein cyclisches oder aromatisches Ringsystem bilden, welche ggf. substituiert sein können, oder
- 20 - im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>c</sup>-CHR<sup>d</sup>-Kette, -CHR<sup>c</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>d</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,
- wobei in den Verbindungen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb voneinander unabhängig  
25 an Stelle eines Strukturelements, ausgewählt aus der Gruppe C-R<sup>4</sup>, C-R<sup>5</sup> und C-R<sup>6</sup>, N stehen kann.

Vorzugsweise werden 1,3-heteroaromatische Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der  
30 Formel IIa und/oder IIb eingesetzt, wobei

- R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> voneinander unabhängig für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder

mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COR<sup>a</sup>, oder OR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht,

5 vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl;

15

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl; C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>; oder

20

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;

25

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

30

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl),

35

3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

oder  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ;

5 bedeuten,

- $R^3$  Wasserstoff, sowie die unter  $R^{1'}$  genannten Reste, vorzugsweise Wasserstoff oder die unter  $R^{1'}$  vorzugsweise genannten Reste,
- $R^4, R^5, R^6$  für Wasserstoff, Halogen,  $OR^a$ ,  $COR^a$ ,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CONR^aR^b$ ,  $COR^a$ , oder  $OR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht;

15 vorzugsweise für Wasserstoff;

Halogen;

$C_1-C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl;

$C_1-C_5$ -Alkyl, welches durch Phenyl,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$ ,  $C_{12}F_{25}$ ; oder

$OR^a$ , insbesondere Methoxy, Ethoxy, oder

35  $COR^a$ , insbesondere Formyl oder Acetyl,

- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
 C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere  
 beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl,  
 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- 5 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;  
 C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl,  
 oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;  
 C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl,  
 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;
- 10 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,  
 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl,  
 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;  
 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl),  
 15 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-  
 phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-  
 phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;  
 oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;  
 bedeuten; oder
- 20
- zwei benachbarte Reste der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> bilden mit den Ringatomen, an welchen sie  
 gebunden sind, ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges  
 aromatisches Ringsystem, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 bis 4 Reste aus der  
 Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>,  
 25 COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht, oder
  - im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen  
 Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) kann R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>c</sup>-CHR<sup>d</sup>-Kette,  
 30 -CHR<sup>c</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>d</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup>  
 unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der  
 Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der

Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb eingesetzt, wobei

- $R^1$   $R^{1'}$  voneinander unabhängig für  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$ ,  $COR^a$ , oder  $OR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  voneinander unabhängig für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl und Cyclohexyl steht,

vorzugsweise  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl;

$C_1$ - $C_5$ -Alkyl, welches durch Phenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$ ,  $C_{12}F_{25}$ ; oder

$C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

$C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

$C_2$ - bis  $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

$C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1,



Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl),  
 5 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;

bedeuten.

10

- R<sup>3</sup> Wasserstoff, sowie die unter R<sup>1</sup> genannten Reste, vorzugsweise Wasserstoff oder die unter R<sup>1</sup> vorzugsweise genannten Reste,
- R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, OR<sup>a</sup>, COR<sup>a</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein  
 15 oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COR<sup>a</sup>, oder OR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl steht, vorzugsweise für Wasserstoff;

20

Halogen;

25

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl,  
 30 Triacontyl;

35

- C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>; oder

OR<sup>a</sup>, insbesondere Methoxy, Ethoxy, oder

COR<sup>a</sup>, insbesondere Formyl oder Acetyl,

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

5 C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

10 C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

15 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

20 oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;

bedeuten; oder

- zwei benachbarte Reste der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> bilden mit den Ringatomen, an welchen sie gebunden sind, ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 bis 4 Reste aus der
- 25 Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, stehen.

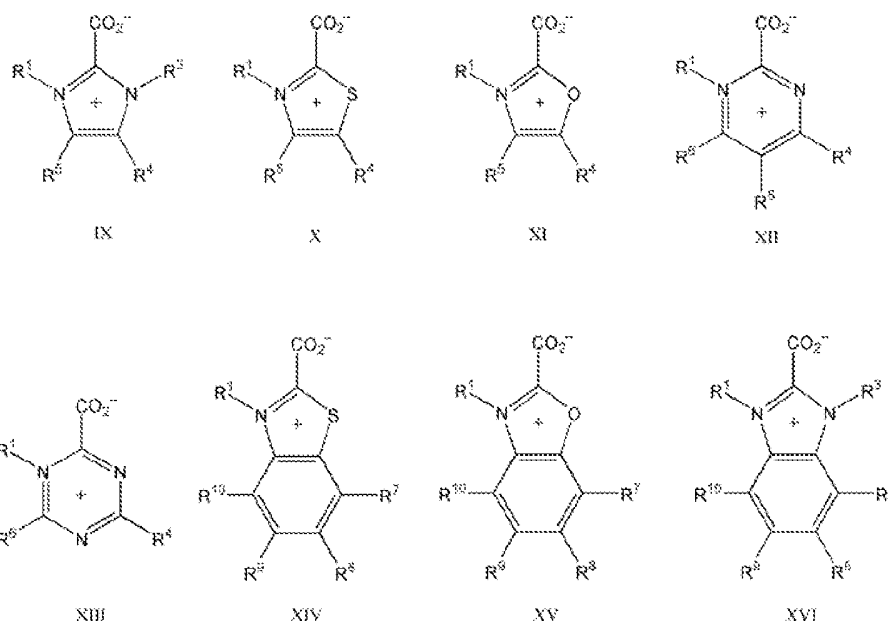
In einer weiteren Ausgestaltungsform werden 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der

30 Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb eingesetzt,

- wobei im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen
- 35 Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>c</sup>-CHR<sup>d</sup>-Kette,

-CHR<sup>c</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>d</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden 1,3-heteroaromatische Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt, wobei das 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylat bevorzugt aus der Gruppe der folgenden Strukturen ausgewählt ist:



Wobei die Reste R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> folgende Bedeutung haben: Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, -OR<sup>a</sup>, -SR<sup>a</sup>, -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder -COR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl und Cyclohexyl, und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> bis R<sup>6</sup> die voranstehenden Bedeutungen haben.

1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb werden mit Wasser umgesetzt,

- wobei das Wasser äquimolar oder im Überschuß, bezogen auf die Summe des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats Ia und /oder Ib und ggf. 1,3-heteroaromatischem Alkylcarbonats und/oder 1,3-heteroaromatischem Arylcarbonats IIa und/oder IIb, zugegeben werden kann. Üblicherweise wird eine Menge von 0,5 bis 20 Molequivalenten

Wasser, bezogen auf die Summe des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats und ggf. 1,3-heteroaromatischem Alkylcarbonats und/oder 1,3-heteroaromatischem Arylcarbonats, bevorzugt 2 bis 5 Molequivalenten Wasser, besonders bevorzugt 3 Molequivalenten Wasser, zugegeben.

5

Üblichwerweise werden die 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb mit Wasser bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 10 50°C bis 150°C, besonders bevorzugt 80°C bis 100°C, umgesetzt.

In der Regel werden 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb mit Wasser für eine Zeitdauer von 1 Minute bis 7 Tagen, 15 bevorzugt 3 Stunden bis 2 Tagen, besonders bevorzugt 5 Stunden bis 12 Stunden, umgesetzt.

Die Umsetzung erfolgt bei einem Druck von 1 bis 20 bar, vorzugsweise bei dem Eigendruck 20 des Reaktionsgemisches.

Die Umsetzung kann in Substanz durchgeführt werden oder in Gegenwart eines Lösungsmittels wie eines Alkohols, insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, eines Ethers, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, eines Dialkylformamids, wie 25 Dimethylformamid, Diethylformamid, eines Ketons, wie Aceton, Methylethylketon, eines Sulfoxids, wie Dimethylsulfoxid, oder eines Nitrils, wie Acetonitril, oder eines Gemisches hiervon.

Die Umsetzung kann batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

30

Üblicherweise wird die Umsetzung unter Durchmischung der eingesetzten Reagentien durchgeführt. Dies erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Rühren oder Schütteln.

Die Aufarbeitung erfolgt üblicherweise dadurch, daß das Wasser teilweise und/oder das 35 Lösungsmittel gänzlich oder teilweise durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotations-verdampfung, Sprühtrocknung,

Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere geeignete Verfahren entfernt wird.

Es ist möglich, die Umsetzung bzw. Aufarbeitung unter Luft- oder Wasserdampfatmosphäre  
5 oder unter Schutzgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon, durchzuführen.

In einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird die Umsetzung des  
1,3-heteroaromatischen Carboxylats der Formel Ia und/oder Ib bzw. des Gemisches von  
10 1,3-heteroaromatischem Carboxylat der Formel Ia und oder Ib und 1,3-heteroaromatischem Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel IIa und oder IIb in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, wobei dieser Katalysator keine Brønstedsäure oder – Base ist. Dieser Katalysator enthält in der Regel mindestens ein Element der 3. bis 13. Gruppe des Periodensystems und/oder der Gruppe der Lanthanoiden (Atomnummer 57 bis 71), wobei  
15 dieser Katalysator keine Brønstedsäure oder – Base ist.

Dieser Katalysator kann im Reaktionsgemisch homogen gelöst, suspendiert, heterogen als Feststoff oder auf einem Trägermaterial immobilisiert vorliegen.

20 Vorzugsweise enthält der Katalysator mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Titan, Zirkon, Vanadium, Mangan, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kupfer, Silber, Aluminium, Lanthan, Cer, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Lutetium.

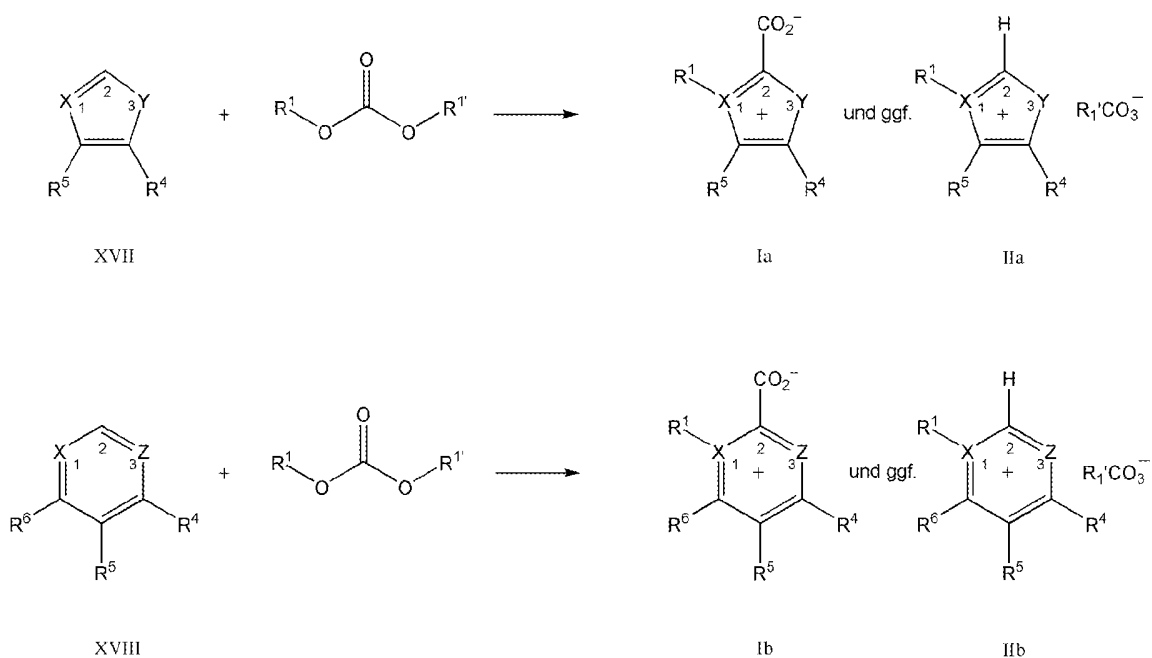
25 Üblicherweise werden von 0,000001 bis 90mol% , vorzugsweise 0,001 bis 10mol%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 mol% Katalysator bezogen auf das 1,3-heteroaromatische Carboxylat der Formel Ia und/oder Ib bzw. der Summe von 1,3-heteroaromatischem Carboxylat der Formel Ia und/oder Ib und 1,3-heteroaromatischem Alkyl- oder Arylcarbonat der Formel IIa und/oder IIb eingesetzt.

30

Die Katalysatoren sind handelsüblich bzw. können aus handelsüblichen Chemikalien hergestellt werden.

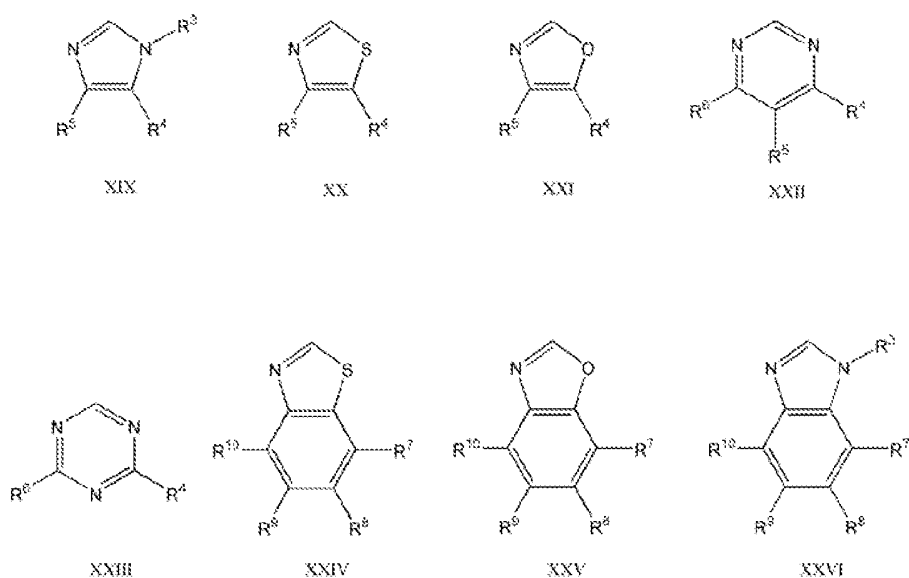
Die Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib und IIa und/oder IIb werden durch Umsetzung  
35 eines 1,3-Heteroaromaten der Formel XVII und/oder XVIII, wobei die Reste X,Y,Z, und R<sup>4</sup> bis R<sup>6</sup>, die Bedeutung wie für die Verbindungen der Formel Ia und Ib haben, mit einem Alkyl-

oder Arylcarbonat  $R^1OCOOR^{1'}$ , wobei die Reste  $R^1$  und  $R^{1'}$  die Bedeutung wie bereits weiter oben beschrieben, erhalten.



5

Bevorzugt werden hierbei 1,3-Heteroaromaten der folgenden Strukturen eingesetzt, wobei die Bedeutungen der Resten  $R^3$  bis  $R^{10}$  wie voranstehend definiert ist:



10

Der 1,3-Heteroaromat (XVII oder XVIII) und das Dialkylcarbonat und/oder Diarylcarbonat und/oder Alkylarylcarbonat  $R^1OCOOR^{1'}$  werden in einem Molverhältnis von 0,1 bis 20

Molequivalenten  $R^1OCOOR^1$  bezogen auf die Verbindung XVII und/oder XVIII, bevorzugt 0,5 bis 5 Molequivalenten, besonders bevorzugt 0,8 bis 2 Molequivalenten, ganz besonders bevorzugt 0,95 bis 1,2 Molequivalenten, umgesetzt.

- 5 Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 50°C bis 200°C, besonders bevorzugt 80°C bis 160°C, und ganz besonders bevorzugt 60°C bis 130°C.

Die Umsetzung nimmt eine Zeitdauer von 1 Minute bis 14 Tagen, bevorzugt 3 Stunden bis 5 Tagen, besonders bevorzugt 6 Stunden bis 24 Stunden in Anspruch.

10

Die Umsetzung erfolgt bei einem Druck von 1 bis 50 bar, vorzugsweise bei dem Eigendruck des Reaktionsgemisches.

Die Umsetzung kann in Substanz durchgeführt werden oder in Gegenwart eines Lösungsmittels wie eines Alkohol, insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-  
15 Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, eines Ethers, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, eines Dialkylformamids, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, eines Ketons, wie Aceton, Methyl ethylketon, eines Sulfoxids, wie Dimethylsulfoxid, oder eines Nitrils, wie Acetonitril, oder eines Gemisches hiervon.

20

Die Umsetzung kann batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Üblicherweise wird die Umsetzung unter Durchmischung der eingesetzten Reagentien durchgeführt. Dies erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Rühren oder  
25 Schütteln.

25

Die Aufarbeitung erfolgt üblicherweise dadurch, daß das Lösungsmittel und/oder das nicht umgesetzte Edukt XVII und/oder XVIII und/oder das nicht umgesetzte Edukt  $R^1OCOOR^1$  gänzlich oder teilweise durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotations-Verdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation,  
30 Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere geeignete Verfahren entfernt wird.

30

Das nicht umgesetzte Edukt XVII und/oder XVIII kann auch durch Extraktion mit einem Lösungsmittel, z.B. einem Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan,  
35 Decan, Petrolether, Benzin, Diesel, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Ester wie Ethylacetat, Methylacetat, chlorierte

35

Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Dichlormethan, oder eines Gemisches derselben, entfernt werden, wobei zusätzlich ein Hilfslösungsmittel wie ein Alkohol, insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, ein  
5 Dialkylformamid, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, ein Keton, wie Aceton, Methylethylketon, ein Sulfoxid, wie Dimethylsulfoxid, oder ein Nitril, wie Acetonitril, oder ein Gemisches hiervon, zugegeben werden kann.

Es ist möglich, die Umsetzung bzw. Aufarbeitung unter Luft- oder Wasserdampfatosphäre  
10 oder unter Schutzgasatmosphäre, beispielsweise mit Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon, durchzuführen.

In einer Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und anschließend das so erhaltene 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylat der  
15 Formel Ia und/oder Ib oder das Gemisch von 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylat mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonat und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonat der Formel IIa und/oder IIb mit Wasser umgesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird das  
20 Reaktionsgemisch nicht aufgearbeitet, oder nur ein Teil des bei der Reaktion gebildeten Alkohols entfernt oder falls in einem Lösungsmittel gearbeitet, nur ein Teil des Lösungsmittels entfernt, und dieses Reaktionsgemisch dann direkt mit Wasser behandelt.

Weiterhin wurde gefunden, daß Gemische von 1,3-heteroaromatischem Hydrogencarbonat  
25 der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischem Carbonat der Formel IVa und/oder IVb, mit Wasser lagerstabil sind. Diese Gemische enthalten in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,9 bis 2,0 Molequivalente Wasser. Die Herstellung der Gemische erfolgt durch Zugabe der gewünschten Menge an Wasser zu den isolierten Verbindungen der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder IVa und/oder IVb oder indem bei der Aufarbeitung des  
30 Reaktionsansatzes die Entfernung des Wassers unterbrochen wird, wenn der gewünschte Wassergehalt erreicht ist.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXVIIa und/oder XXVIIb, wobei  $A^{n-}$  ( $n > 0$ ) für alle Anionen steht, welche in Form  
35 ihrer stabilen oder metastabilen konjugierten Brønsted-Säuren  $H_nA$ , der entsprechenden Säureanhydride der Brønsted-Säuren  $H_nA$  sowie aller Salze  $[Kation^{m+}]_n[A^{n-}]_m$  ( $m > 0$ ) deren

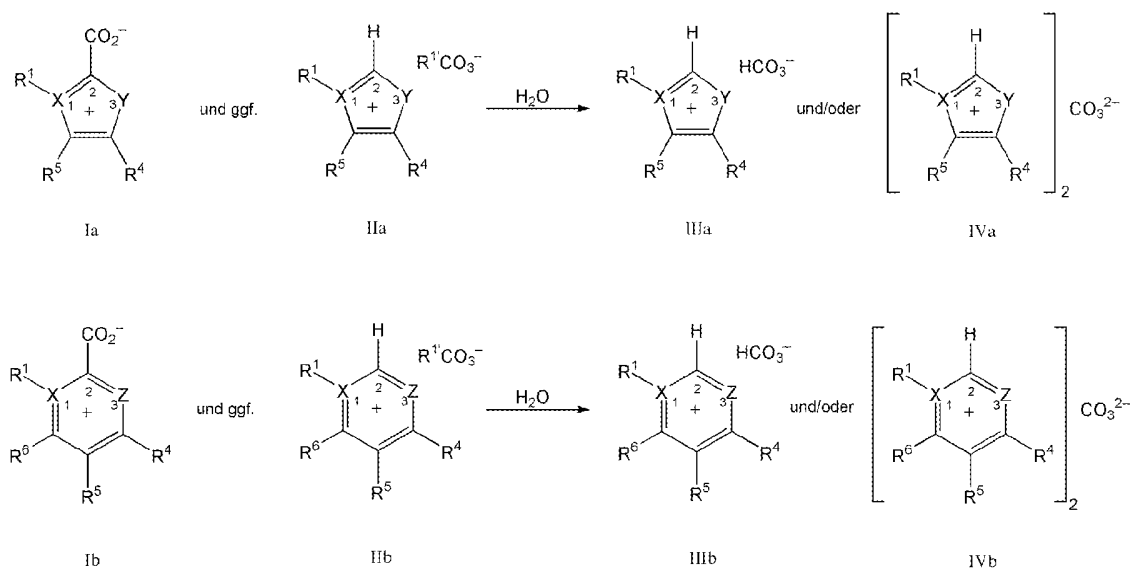


Löslichkeitsprodukt größer ist als das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Kation}^{m+}][\text{HCO}_3^-]_m$  und/oder  $[\text{Kation}^{m+}]_2[\text{CO}_3^{2-}]_m$ ,

wobei in einem Schritt A das 1,3-heteroaromatische Carboxylat der Formel Ia und/oder Ib oder ein Gemisch von 1,3-heteroaromatischem Carboxylat der Formel Ia und/oder Ib und  
 5 1,3-heteroaromatischem Alkyl- oder Arylcarbonats der Formel IIa und/oder IIb mit Wasser umgesetzt wird

10

## Schritt A



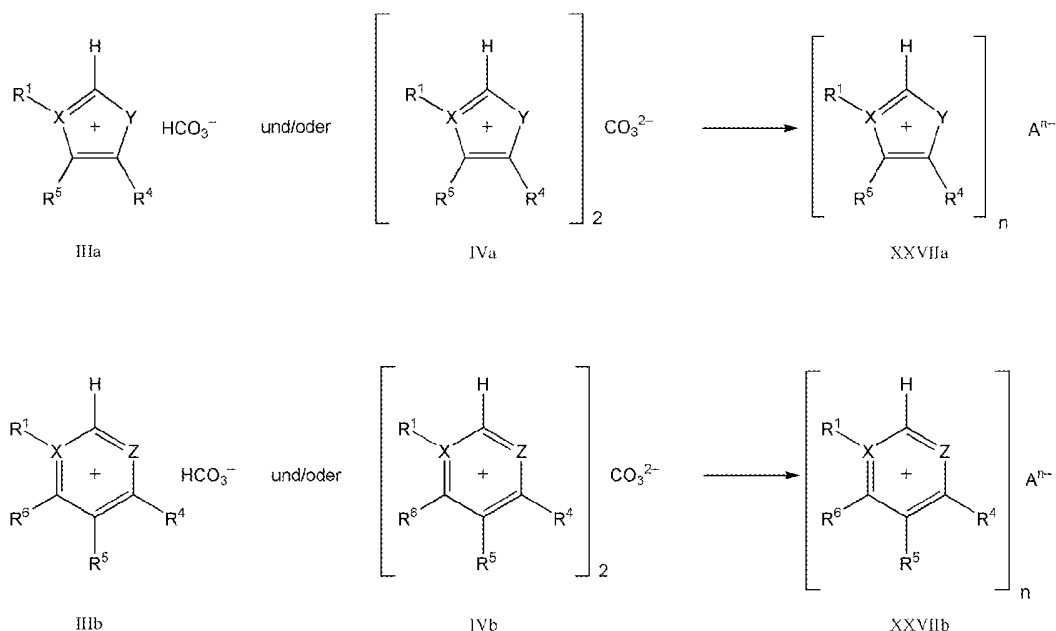
15

und das so hergestellte 1,3-heteroaromatische Hydrogencarbonat der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatische Carbonat der Formel IVa und/oder IVb wird dann im Schritt B zu der Verbindung der Formel XXVIIa und/oder XXVIIb umgesetzt.

20

25

## Schritt B:



Die Herstellung der Verbindungen der Formel XXVIIa und/oder XXVIIb aus  
 5 1,3-heteroaromatischem Hydrogencarbonat der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischem Carbonat der Formel IVa und/oder IVb kann dabei wie folgt durchgeführt werden:

**Anionenaustausch durch Reaktion mit einer Brønsted-Säure:**

- 10 Das gewünschte Anion  $[\text{A}^{n-}]$  wird bevorzugt durch Reaktion des 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonats der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonats der Formel IVa und/oder IVb mit der zum Anion  $[\text{A}^{n-}]$  konjugierten Brønsted-Säure  $\text{H}_n\text{A}$  eingeführt, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird. Diese Reaktion ist äußerst vielseitig, schnell, einfach und effizient und erzeugt keinen festen oder flüssigen Abfall.

15

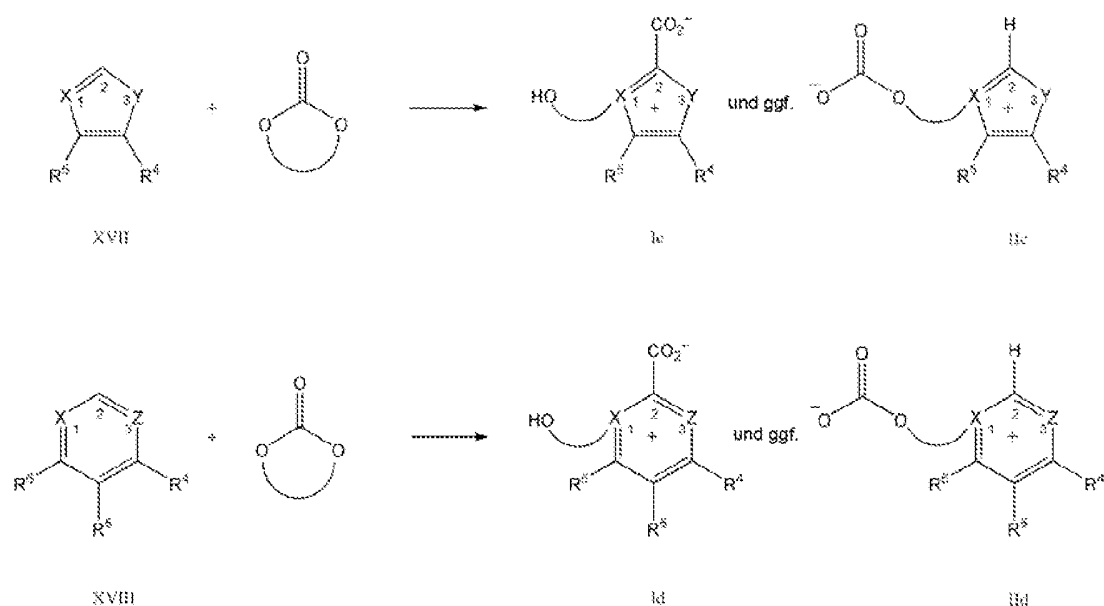
**Anionenaustausch via Metathese**

- Alternativ zu der bevorzugten Reaktion mit einer Brønsted-Säure  $\text{H}_n\text{A}$ , kann auch eine Metathese durchgeführt werden, wobei das 1,3-heteroaromatische Hydrogencarbonat der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatische Carbonat der Formel IVa und/oder  
 20 IVb mit einem Metallsalz  $[\text{Kation}^{m+}]_n[\text{A}^{n-}]_m = [\text{M}^{m+}]_n[\text{A}^{n-}]_m$  umgesetzt wird, wobei das Kation des Metallsalzes  $\text{M}^{m+}$  mit dem Hydrogencarbonat und/oder Carbonat schwerlösliches  $\text{M}^{m+}$ -Hydrogencarbonat und/oder  $\text{M}^{m+}$ -Carbonat bildet, welches ausfällt und durch Filtration oder Zentrifugation entfernt wird, sodaß die gewünschte ionische Verbindung der Formel XXVIIa und/oder XXVIIb zurückbleibt und isoliert werden kann. Typische Metalle  $\text{M}^{m+}$  sind

z.B. Calcium, Magnesium, Zink, Mangan etc. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ in wäßriger Lösung.

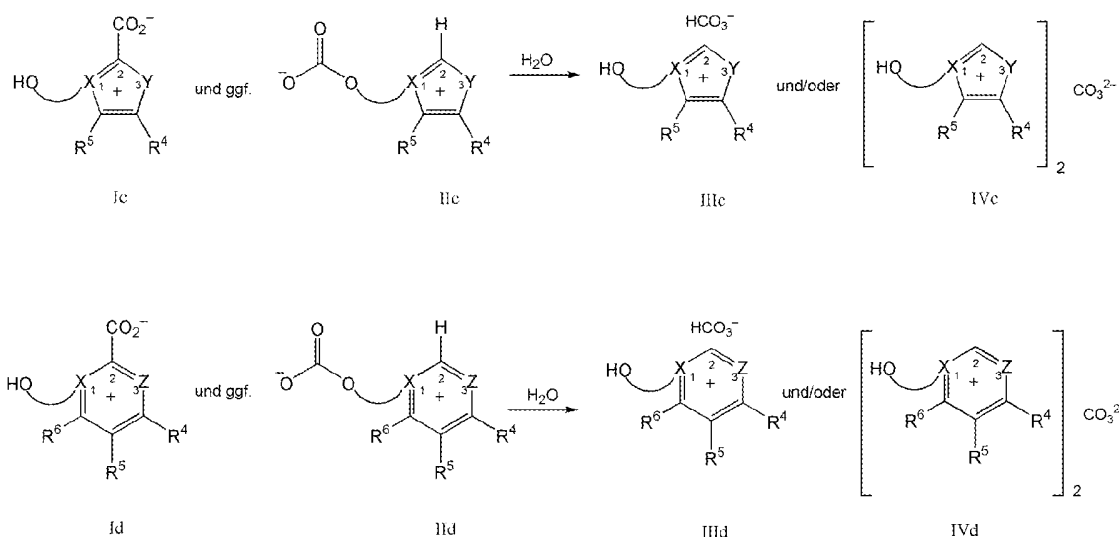
### Anionenaustausch mittels Flüssigionenaustausch

- 5 Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion eines langkettigen 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonats der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonats der Formel IVa und/oder IVb, mit einer C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>, bevorzugt C<sub>6</sub> bis C<sub>16</sub>, besonders bevorzugt C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub> Alkylkette, welche ggf. verzweigt, funktionalisiert oder substituiert sein kann, mit einem Salz [Kation<sup>m+</sup>]<sub>n</sub>[A<sup>n-</sup>]<sub>m</sub>, wobei hier das Kation<sup>m+</sup> keine
- 10 schwerlöslichen Hydrogencarbonate und/oder Carbonate bildet; es kommt zu einer Ionenaustauschreaktion und wasserunlösliches XXVIIa und/oder XXVIIb scheidet sich ab, während M<sup>m+</sup>-Hydrogencarbonat und/oder M<sup>m+</sup>-Carbonat ganz oder teilweise in Lösung bleibt. M<sup>m+</sup> ist üblicherweise ein Metall-Kation, welches keine schwerlöslichen Hydrogencarbonate oder Carbonate bildet, wie Natrium oder Kalium, oder ein organisches
- 15 Kation, wie N<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>R<sup>g</sup>R<sup>h</sup>, P<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>R<sup>g</sup>R<sup>h</sup>, S<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, wobei R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> und R<sup>h</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl, Cyclohexyl steht. Typischerweise gelingt diese Reaktion mit einer Vielzahl von Anionen A<sup>n-</sup>, welche in der Regel immer wesentlich unpolarer sind als das Hydrogencarbonat oder Carbonat Anion.
- 20
- Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxy-1-alkyl- oder Hydroxyaryl substituierten 1,3-heteroaromatischen Carboxylaten der Formel Ia und/oder Ib, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxy-1-alkyl- oder Hydroxyaryl substituierten 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten der Formel IIIa
- 25 und/oder IIIb und/oder Hydroxy-1-alkyl- oder Hydroxyaryl- substituierten 1,3-heteroaromatischen Carbonaten der Formel IVa und/oder IVb, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 1,3-Heteroaromaten der Formel XVII oder XVIII mit einem cyclischen Carbonat der Formel R<sup>1</sup>OCOOR<sup>1'</sup> umsetzt



- wobei  $\textcircled{5}$  für  $-\text{CHR}^c-\text{CHR}^d-$ ,  $-\text{CHR}^c-\text{CH}_2-\text{CHR}^d-$  oder ggf. substituierten  $-\text{C}_6\text{H}_4-1,2$ -diyl-Rest steht, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen und die Reste X,Y,Z und R<sup>4</sup> bis R<sup>6</sup> die voranstehenden Bedeutungen haben,

und ggf. anschließend das Hydroxy-1-alkyl- oder Hydroxyaryl substituierte 1,3-heteroaromatische Carboxylat der Formel Ic und/oder Id und das ggf. gebildete Hydroxy-1-alkyl- oder Hydroxyaryl substituierte 1,3-heteroaromatische Alkyl- oder Arylcarbonat der Formel IIc und/oder IIId mit Wasser hydrolysiert wird.



15

Die Bedingungen für die Umsetzungen gelten analog zu den voranstehenden Ausführungen. Vorzugsweise werden als cyclisch Carbonate Ethylencarbonat CAS 96-49-1, 1,2-Propylen-

carbonat CAS 108-32-7 oder 1,3-Propylencarbonat CAS 2453-03-4 eingesetzt. Weiterhin sind die entsprechenden 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylate Ic und/oder Id, 1,3-heteroaromatischen Carbonate IVc und/oder IVd und 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonate IIIc und/oder IIId neu.

5

Die Erfindung betrifft ferner sämtliche 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate Ia und/oder Ib, 1,3-heteroaromatische Hydrogencarbonate IIIa und/oder IIIb, 1,3-heteroaromatische Carbonate IVa und/oder IVb oder Gemische derselben, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind.

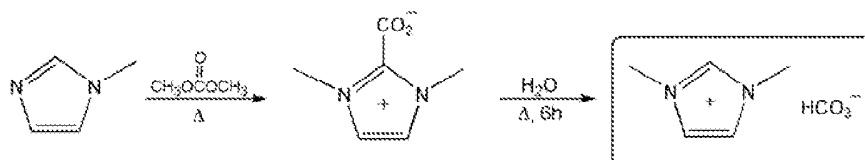
10

**Beispiele:**

Im Folgenden wird die Erfindung durch einige typische Beispiele näher beschrieben.  
<sup>1</sup>H-Kernmagnetresonanzspektren (<sup>1</sup>H-NMR) wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 in d<sup>6</sup>-DMSO und D<sub>2</sub>O gemessen, Gehaltsbestimmungen mit NMR werden mit G(NMR) abgekürzt. Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden auf einem Bruker Esquire 3000 in wäßrig-methanolischer Lösung im positiv und negativ Mode gemessen, acidimetrische Gehaltsbestimmungen, abgekürzt mit G(T), wurden mit einem Metrohm Basic Titrino 794 mit gestellter 1N Salzsäure durchgeführt. Die relative molare Masse wird mit „M<sub>r</sub>“ abgekürzt und in g/mol angegeben, das Molequivalent wird mit „equiv.“ abgekürzt. Sämtliche Ausgangskemikalien wurden bei Sigma-Aldrich bezogen.

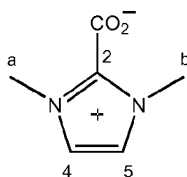
**a. Hydrolyse von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat zu 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogencarbonat:**

Es soll im Folgenden am Beispiel des 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylats gezeigt werden, daß die Hydrolyse reiner 1,3-heteroaromatischer 2-Carboxylate ohne Zugabe von sauren oder basischen Katalysatoren oder sonstiger Hilfsstoffe zum gewünschten 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonat – in diesem Falle das 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogencarbonat – führt:



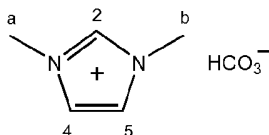
Darstellung des 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylats: 41 g 1-Methylimidazol (CAS 616-47-7; 0,5mol) wurden mit 90g Dimethylcarbonat (CAS 616-38-6; 2,0 equiv.) und 50g Methanol versetzt und für 5 Tage refluxiert. Das Lösungsmittel und das überschüssige Dimethylcarbonat wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand am Hochvakuum getrocknet und 68,6g (98% der Theorie) einer weißen, kristallinen Substanz isoliert, welche mit 1N-Salzsäure nicht unter CO<sub>2</sub>-Abgabe reagiert, nicht acidimetrisch titrierbar ist und damit kein freies 1,3-Dimethylimidazolium-Hydrogencarbonat, Methylcarbonat oder Carbonat enthält.

27



5 Summenformel:  $C_6H_8N_2O_2$ ;  $M_r = 140,1 \text{ g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $D_2O$ ): 3,903 (6H, s:  $H_a$ ,  $H_b$ ); 7,286 (2H, s:  $H_4$ ,  $H_5$ ); ESI-MS (+ mode,  $m/z$ ): 140,1 ( $M^+$ ); 163,0 ( $M^+Na^+$ ); G(T): nicht titrierbar, da Substanz nicht pH-aktiv; keine Carbonate nachweisbar, da kein Verbrauch.

10 Hydrolyse des 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylats: 40g (0,286mol) des 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylats wurden in 20ml Wasser (4,0 equiv.) gelöst und für 6 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Die abgekühlte Lösung enthielt ausschließlich die Substanz 1,3-Dimethylimidazolium-Hydrogencarbonat:



15 Summenformel:  $C_6H_{10}N_2O_3$ ;  $M_r = 158,2 \text{ g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $D_2O$ ): 3,792 (6H, s:  $H_a$ ,  $H_b$ ); 7,319 (2H, d,  $J_{4,2}$  und  $J_{5,2}$  nicht beobachtbar, da  $H_2$  mit  $D_2O$  austauscht:  $H_4$ ,  $H_5$ ); 8,550 (Restsignal des nicht mit D ausgetauschten  $H_2$ ); HCO3-: nicht beobachtbar; ESI-MS (+ mode,  $m/z$ ): 97,1 ( $K^+$ ), (- mode,  $m/z$ ): 61,0 ( $A^+$ ); G(T): 75,03% in Lösung nach der Hydrolyse, das entspricht 99,5% berechnet als isolierter Feststoff.

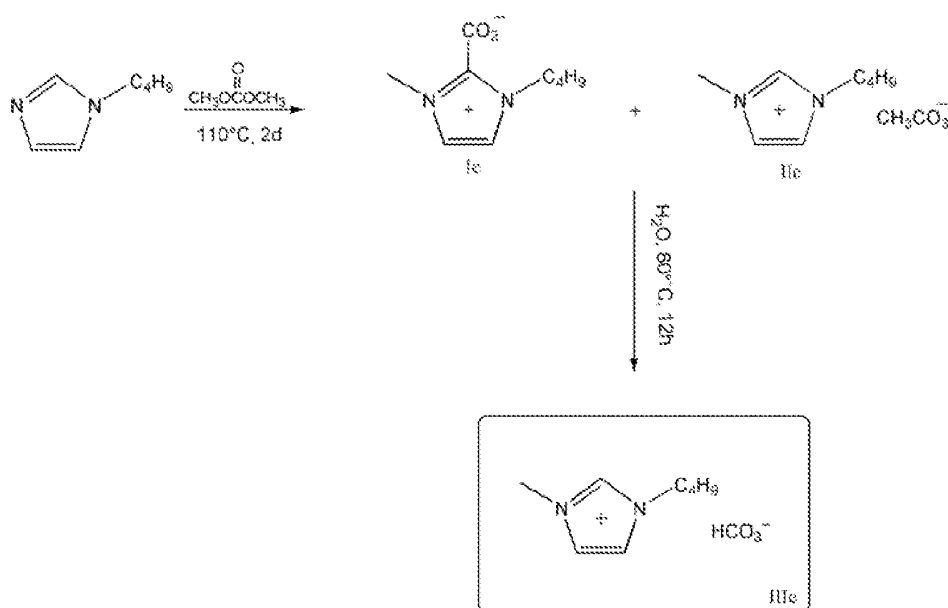
25 Da die Ausgangssubstanz 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat nicht titrierbar ist (und daher in einer acidimetrischen Titration nicht gemessen wird) und der als isolierter Feststoff berechnete Gehalt an 1,3-Dimethylimidazolium-Hydrogencarbonat bei 99,5% liegt, wurde somit das 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat nahezu quantitativ umgesetzt.

30

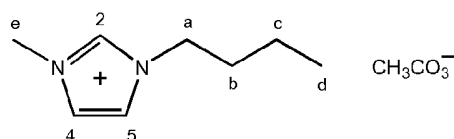
b. **Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogencarbonat (BMIM- $HCO_3$ ):**

Am Beispiel der Darstellung von BMIM- $HCO_3$  aus 1-Butylimidazol soll hier eine typische Synthese eines 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonats beschrieben werden:

28



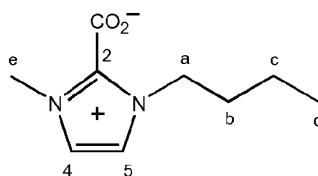
Stufe 1 - Methylierung des 1-Butylimidazols: 1200g 1-Butylimidazol (CAS 4316-42-1, 9,66mol), 1050g Dimethylcarbonat (CAS 616-38-6; 1,2 equiv.) und 1125g Methanol (33% der Reaktionsmischung) wurden in einem Druckreaktor mit Argon inertisiert und für 2 Tage auf  $110^\circ\text{C}$  unter Rühren erhitzt; dabei stellt sich typischerweise ein Systemeigenüberdruck von ca. 10 bar ein. Eine Probe wurde gezogen und *in vacuo* von Methanol und überschüssigem Dimethylcarbonat befreit. Die Charakterisierung dieser Probe ergab zwei Inhaltsstoffe – 1-Butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat (Ic) und 1-Butyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat (IIc) – im Massenverhältnis von ca. 2 : 1 sowie einen praktisch quantitativen Reaktionsumsatz:



1-Butyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ ;  $M_r = 214,1\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO): 0,877 (3H, t,  $J_{d,c}=7,58\text{Hz}$ :  $\text{H}_d$ ); 1,245 (2H, tq,  $J_{c,b}=7,54\text{Hz}$ ,  $J_{c,d}=7,58\text{Hz}$ :  $\text{H}_c$ ); 1,765 (2H, tt,  $J_{b,c}=7,54\text{Hz}$ ,  $J_{b,a}=7,33\text{Hz}$ :  $\text{H}_b$ ); 3,168 (3H, s:  $\text{CH}_3\text{CO}_3^-$ ); 3,859 (3H, s:  $\text{H}_a$ ); 4,171 (2H, t,  $J_{a,b}=7,33\text{Hz}$ :  $\text{H}_a$ ); 7,727 (1H, t,  $J_{4,5}=J_{4,2}=1,77\text{Hz}$ , B-Teil eines ABX-Systems:  $\text{H}_4^*$ ); 7,795 (1H, t,  $J_{5,4}=J_{5,2}=1,77\text{Hz}$ , A-Teil eines ABX-Systems:  $\text{H}_5^*$ ); 9,292 (1H, t,  $J_{2,4}=J_{2,5}=1,77\text{Hz}$ , X-Teil eines ABX-Systems:  $\text{H}_2$ ); \*Zuordnung vertauschbar; ESI-MS (+ mode,  $m/z$ ): 139,1 ( $\text{K}^+$ ); (- mode,  $m/z$ ): 75,0 ( $\text{A}^-$ ); G(T): 65,2%; G(NMR): 65%



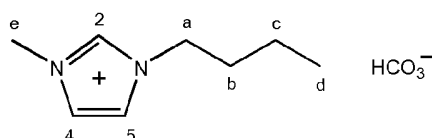


1-Butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat

- 5 Summenformel:  $C_9H_{14}N_2O_2$ ;  $M_r = 182,1\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $d^6$ -DMSO): 0,879 (3H, t,  $J_{d,c}=7,33\text{Hz}$ :  $H_d$ ); 1,240 (2H, tq,  $J_{c,b}=7,58\text{Hz}$ ,  $J_{c,d}=7,33\text{Hz}$ :  $H_c$ ); 1,707 (2H, tt,  $J_{b,c}=7,58\text{Hz}$ ,  $J_{b,a}=7,33\text{Hz}$ :  $H_b$ ); 3,945 (3H, s:  $H_e$ ); 4,447 (2H, t,  $J_{a,b}=7,33\text{Hz}$ :  $H_a$ ); 7,553 (1H, d,  $J_{4,5}=1,77\text{Hz}$ , B-Teil eines AB-Systems:  $H_4^*$ ); 7,610 (1H, d,  $J_{5,4}=1,77\text{Hz}$ , A-Teil eines AB-Systems:  $H_5^*$ ); \* Zuordnung vertauschbar ; ESI-MS (+ mode, m/z): 182,1 ( $M^+$ ); G(T): nicht titrierbar, da nicht pH-aktiv
- 10

#### Stufe 2 – Hydrolyse zum 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hydrogencarbonat:

- Nachdem das Reaktionsgemisch aus Stufe 1, welches die beiden Substanzen (Ie) und (Ile) enthält, auf ca. 80°C abgekühlt war und ein Großteil des Methanols entfernt worden war, wurde 1 Liter Wasser zugegeben (5,7 equiv.) Es wurde nun bei 80°C über einen Zeitraum von 12 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 2985g einer wässrigen, schwach gelbgefärbte Lösung mit einem Gehalt von 63,8% BMIM- $\text{HCO}_3$  erhalten (98,5% der Theorie). Eine vom Wasser *in vacuo* befreite Probe wurde zur Charakterisierung herangezogen:
- 15
- 20

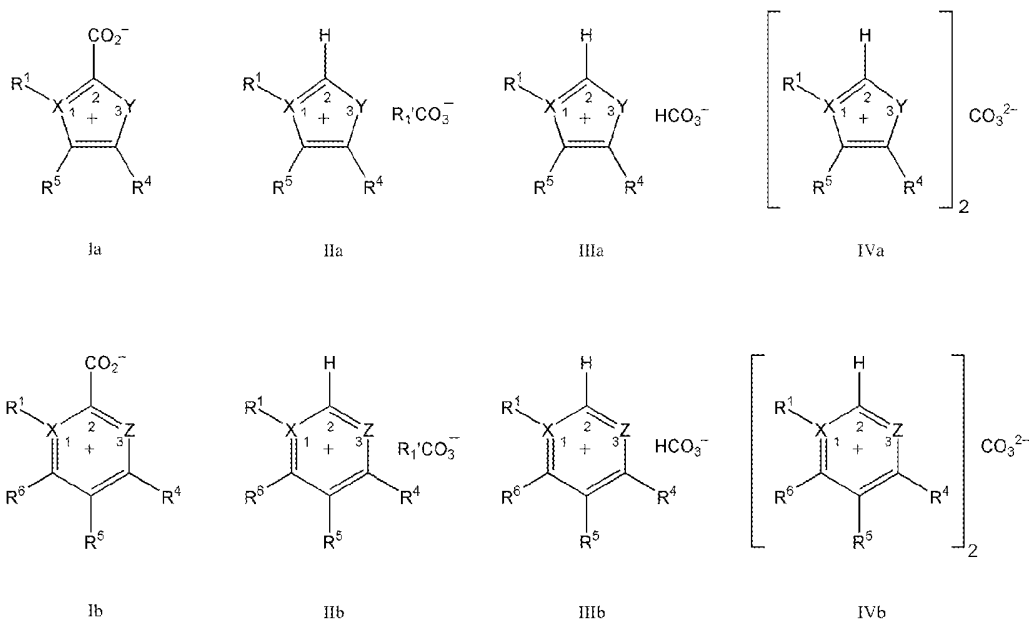


1-Butyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat

- 25 Summenformel:  $C_9H_{16}N_2O_3$ ;  $M_r = 200,2\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $d^6$ -DMSO): 0,902 (3H, t,  $J_{d,c}=7,33\text{Hz}$ :  $H_d$ ); 1,246 (2H, tq,  $J_{c,b}=7,58\text{Hz}$ ,  $J_{c,d}=7,33\text{Hz}$ :  $H_c$ ); 1,766 (2H, tt,  $J_{b,c}=7,58\text{Hz}$ ,  $J_{b,a}=7,33\text{Hz}$ :  $H_b$ ); 3,858 (3H, s:  $H_e$ ); 4,171 (2H, t,  $J_{a,b}=7,33\text{Hz}$ :  $H_a$ ); 7,716 (1H, t,  $J_{4,5}=J_{4,2}=1,77\text{Hz}$ , B-Teil eines ABX-Systems:  $H_4^*$ ); 7,787 (1H, t,  $J_{5,4}=J_{5,2}=1,77\text{Hz}$ , A-Teil eines ABX-Systems:  $H_5^*$ ); 9,292 (1H, t,  $J_{2,4}=J_{2,5}=1,77\text{Hz}$ , X-Teil eines ABX-Systems:  $H_2$ );  $\text{HCO}_3^-$ : nicht beobachtbar,\* Zuordnung vertauschbar; ESI-MS (+ mode, m/z): 139,1 ( $K^+$ ); (- mode, m/z): 61,0 ( $A^-$ ); G(T) der Reaktionsmischung: 63,8% (98,5% d. Th.); G(T) der isolierten Festsubstanz: 99,0% (isolierte Festsubstanz eingewogen und vor Titration erneut hydrolysiert).
- 30
- 35

## PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten der Formel IVa und/oder IVb,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylate der Formel Ia und/oder Ib oder Gemische von  
10 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylaten mit 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonaten der Formel IIa und/oder IIb, mit Wasser zu 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonaten und/oder 1,3-heteroaromatischen Carbonaten hydrolysiert werden,
- 15 - wobei diese Hydrolyse in Abwesenheit von Brønsted-Säuren oder Brønsted-Basen durchgeführt wird,
- wobei die 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylate (Ia und/oder Ib), die 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb), die 1,3-heteroaromatischen Hydrogencarbonate (IIIa und/oder IIIb) und  
20 die 1,3-heteroaromatischen Carbonate (IVa und/oder IVb) allgemein folgende Strukturen besitzen:



- wobei X und Z voneinander unabhängig Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As) oder Antimon (Sb) sind und Y Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se) oder Tellur (Te) oder eine N-R<sup>3</sup>, P-R<sup>3</sup>, As-R<sup>3</sup> oder Sb-R<sup>3</sup> Gruppe ist,
- wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> und R<sup>3</sup> voneinander unabhängig lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, und R<sup>3</sup> zusätzlich Wasserstoff sein kann,
- wobei die Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> voneinander unabhängig Wasserstoff, Halogen, Nitro, -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OPO<sub>2</sub>HR<sup>a</sup>, -OPO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>H, -OSO<sub>3</sub>H sowie die Salze der fünf letztgenannten Reste, Sulfate -OSO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>a</sup>, -OPO<sub>2</sub>R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -O-R<sup>a</sup>, -SR<sup>a</sup>, -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -CONR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder gegebenenfalls substituierte lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, gegebenenfalls substituierte mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste sind und R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> voneinander unabhängig für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen, oder
- wobei zwei benachbarte Reste der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> mit den Ringatomen, an welche sie gebunden sind, ein cyclisches oder aromatisches Ringsystem bilden, welche ggf. substituiert sein können oder
- im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>c</sup>-CHR<sup>d</sup>-Kette, -CHR<sup>c</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>d</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,
- wobei in den Verbindungen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb voneinander unabhängig an Stelle eines Strukturelements, ausgewählt aus der Gruppe C-R<sup>4</sup>, C-R<sup>5</sup> und C-R<sup>6</sup>, N stehen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> voneinander unabhängig für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COR<sup>a</sup>, oder OR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht,

vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl; C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>; oder

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;

bedeuten,

- $R^3$  Wasserstoff, sowie die unter  $R^{1'}$  genannten Reste, vorzugsweise Wasserstoff oder die unter  $R^{1'}$  vorzugsweise genannten Reste,
- 5 -  $R^4, R^5, R^6$  für Wasserstoff, Halogen,  $OR^a$ ,  $COR^a$ ,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$ ,  $COR^a$ , oder  $OR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für
- 10 Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht;

vorzugsweise für Wasserstoff;

Halogen;

- 15  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl,
- 20 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl;
- 25  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl, welches durch Phenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

- 30  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$ ,  $C_{12}F_{25}$ ; oder

$OR^a$ , insbesondere Methoxy, Ethoxy, oder

$COR^a$ , insbesondere Formyl oder Acetyl,

$C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

- 35  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_2$ - bis  $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

5  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ,

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

10 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

oder  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ;

15 bedeuten; oder

- zwei benachbarte Reste der Reste  $R^3, R^4, R^5, R^6$  bilden mit den Ringatomen, an welchen sie gebunden sind, ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 bis 4 Reste aus der
- 20 Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $COR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, steht, oder
- im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen
- 25 Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) kann  $R^1$  und  $R^1$  gemeinsam eine  $-CHR^c-CHR^d$ -Kette,  $-CHR^c-CH_2-CHR^d$ -Kette oder ggf. substituierten  $-C_6H_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für H oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

- 30 -  $R^1$   $R^1$  voneinander unabhängig für  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$ ,  $COR^a$ , oder  $OR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  voneinander unabhängig für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,
- 35  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl steht,

- vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>; oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;
- C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;
- oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;

bedeuten.

- R<sup>3</sup> Wasserstoff, sowie die unter R<sup>1'</sup> genannten Reste, vorzugsweise Wasserstoff oder die unter R<sup>1'</sup> vorzugsweise genannten Reste,
- 5 - R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, OR<sup>a</sup>, COR<sup>a</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COR<sup>a</sup>, oder OR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl und Cyclohexyl steht,
- 10 vorzugsweise für Wasserstoff;  
Halogen;  
C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl,
- 15 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl,
- 20 Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert sein kann, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,
- 25 Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;  
C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)}</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>; oder  
OR<sup>a</sup>, insbesondere Methoxy, Ethoxy, oder
- 30 COR<sup>a</sup>, insbesondere Formyl oder Acetyl,  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere beispielsweise 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- 35 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)}</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;



C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

5 C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1,

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl;

10 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welches durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl;

oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5;

bedeuten; oder

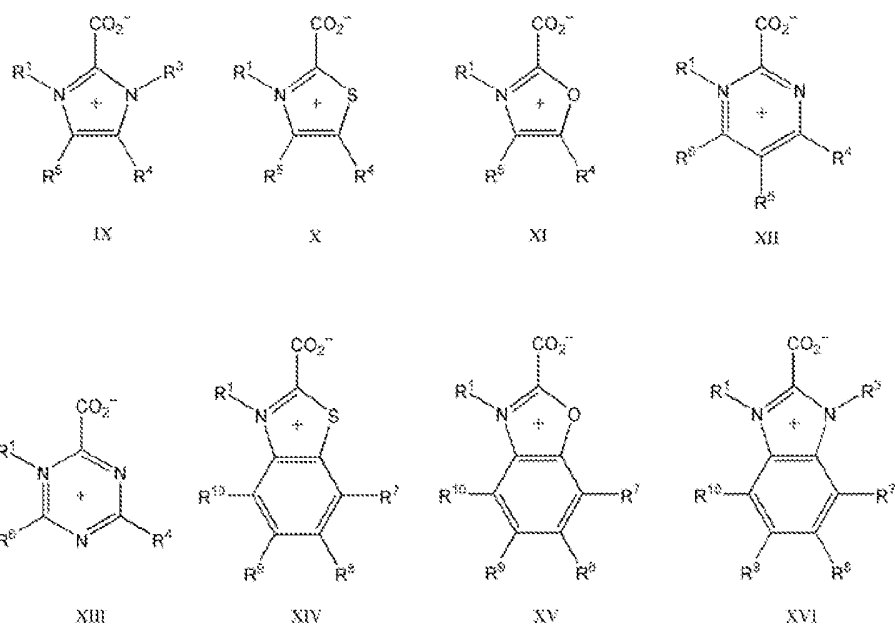
- 15 - zwei benachbarte Reste der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> bilden mit den Ringatomen, an welchen sie gebunden sind, ein 5- oder 6-gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup>, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, 20 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Tolyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, stehen

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonate oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonate (IIa und/oder IIb) R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>c</sup>-CHR<sup>d</sup>-Kette, -CHR<sup>c</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>d</sup>-Kette 25 oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylat Ia und/oder Ib oder ein Gemisch aus 1,3-heteroaromatischem 2-Carboxylat und 1,3-heteroaromatischem Alkylcarbonat IIa 30 und/oder IIb oder aus 1,3-heteroaromatischem 2-Carboxylat Ia und/oder Ib und 1,3-heteroaromatischem Arylcarbonat IIa und/oder IIb, mit einer Menge von 0,5 bis 20 Molequivalent Wasser, bezogen auf die Summe des 1,3 heteroaromatischen 2-Carboxylats und ggf. 1,3-heteroaromatischem Alkylcarbonats und/oder 1,3-heteroaromatischem Arylcarbonats, bevorzugt 2 bis 5 Molequivalent Wasser, 35 besonders bevorzugt 3 Molequivalent Wasser, bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C,

bevorzugt 50°C bis 150°C, besonders bevorzugt 80°C bis 100°C, für eine Zeitdauer von 1 Minute bis 7 Tagen, bevorzugt 3 Stunden bis 2 Tagen, besonders bevorzugt 5 Stunden bis 12 Stunden, hydrolysiert wird.

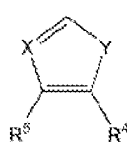
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das  
5 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylat aus der Gruppe der folgenden Strukturen ausgewählt ist:



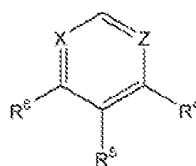
- 10 wobei die Reste  $R^7$  bis  $R^{10}$  folgende Bedeutung haben: Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $-OR^a$ ,  $-SR^a$ ,  $-NR^aR^b$ ,  $-COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $-COR^a$ , wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Cyclopentyl und Cyclohexyl und die Reste  $R^1$ ,  $R^4$  bis  $R^6$  die voranstehenden Bedeutungen haben.

- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,3-heteroaromatische 2-Carboxylat Ia und/oder Ib oder das Gemisch aus 1,3-heteroaromatischem 2-Carboxylat und 1,3-heteroaromatischem Alkylcarbonat IIa und/oder IIb oder aus 1,3-heteroaromatischem 2-Carboxylat und 1,3-heteroaromatischem Arylcarbonat IIa und/oder IIb durch Umsetzung eines 1,3-heterocyclischen Aromaten mit einem Dialkylcarbonat oder Diarylcarbonat oder Alkylarylcarbonat  $R^1OCOOR^{1'}$  entsteht,

- 20 - wobei der 1,3-heterocyclische Aromat ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:



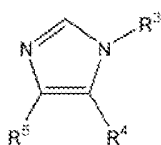
XVII



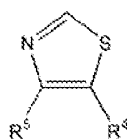
XVIII

wobei X, Y und Z sowie die Reste  $R^3$  bis  $R^6$  die in den Ansprüchen 1 bis 6 angegebenen Bedeutungen haben.

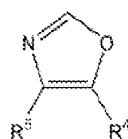
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der 1,3-heterocyclische Aromat ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:



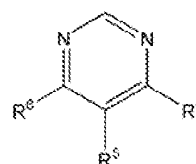
XIX



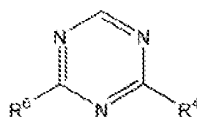
XX



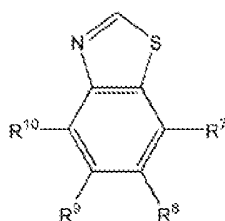
XXI



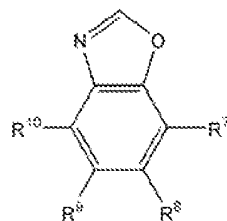
XXII



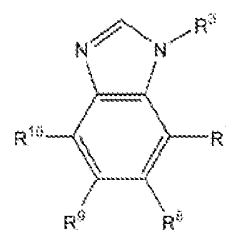
XXIII



XXIV



XXV



XXVI

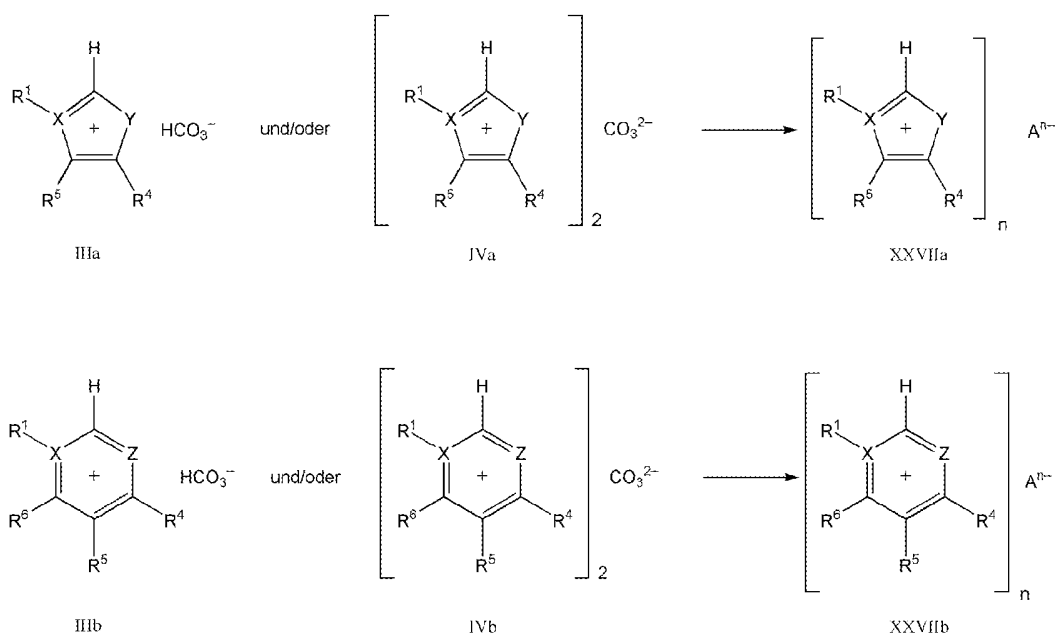
wobei die Reste  $R^3$  bis  $R^{10}$  die in den Ansprüchen 1 bis 6 genannten Bedeutungen haben.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylcarbonat oder Diarylcarbonat oder Alkylarylcarbonat  $R^1OCOOR^{1'}$  Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat oder 1,3-Propylencarbonat ist.
10. Verwendung eines Gemisches enthaltend 1,3-heteroaromatisches Hydrogencarbonat IIIa und/oder IIIb und/oder 1,3-heteroaromatisches Carbonat IVa und/oder IVb und Wasser, wobei der Gehalt an Wasser 0,5 bis 10 Molequivalent, vorzugsweise 0,9 bis 2 Molequivalent bezüglich 1,3-heteroaromatischem Hydrogencarbonat und/oder 1,3-heteroaromatischem Carbonat, beträgt, als lagerstabile Form der Verbindungen IIIa, IIIb, IVa, IVb.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats (Ia und/oder Ib) oder eines Gemisches des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats mit einem 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonat und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonat (IIa und/oder IIb) in Substanz oder in Gegenwart eines Hilfslösungsmittels, vorzugsweise eines Alkohols, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, oder Octanol, eines Ether, eines Dialkylformamids, eines Ketons, eines Sulfoxids oder eines Nitrils, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats (Ia und/oder Ib) oder eines Gemisches des 1,3-heteroaromatischen 2-Carboxylats mit einem 1,3-heteroaromatischen Alkylcarbonat und/oder 1,3-heteroaromatischen Arylcarbonat (IIa und/oder IIb) in Substanz oder in Gegenwart eines Hilfslösungsmittels, vorzugsweise eines Alkohols, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol oder Ether, Dialkylformamide, Ketone, Sulfoxide oder Nitrile, durchgeführt wird, und die Umsetzung des 1,3-heterocyclischen Aromaten (XVII bis XXVI) mit einem Dialkylcarbonat, Diarylcarbonat oder Alkylarylcarbonat  $R^1OCOOR^1$  in Substanz oder in Gegenwart eines Hilfslösungsmittels, vorzugsweise eines Alkohols, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol oder eines Ethers, eines Dialkylformamids, eines Ketons, eines Sulfoxids oder eines Nitrils, durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrolyseprozeß batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrolyseprozeß unter Luft- oder Wasserdampfatosphäre, oder unter Schutzgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon, durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, wobei der Katalysator ein Element der 3. bis 13. Gruppe des Periodensystems oder der Gruppe der Lanthanoiden enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Element ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel,

Palladium, Platin, Titan, Zirkon, Vanadium, Mangan, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kupfer, Silber, Aluminium, Lanthan, Cer, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Lutetium enthält.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet,  
5        daß die Reaktionsmischung gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Umsetzung bei Druck von 1 bis 20 bar, vorzugsweise bei dem Eigendruck des  
Reaktionsgemisches, durchgeführt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet,  
10        daß nach beendeter Reaktion zur Aufarbeitung das Wasser teilweise und/oder das  
Hilfslösungsmittel gänzlich oder teilweise durch Destillation, Vakuumdestillation,  
Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotations-verdampfung,  
Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf,  
Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere  
15        geeignete Verfahren entfernt wird.
20. 1,3-heteroaromatische Hydrogencarbonate der Formel IIIa und/oder IIIb,  
1,3-heteroaromatische Carbonate der Formel IVa und/oder IVb oder Gemische  
derselben, hergestellt gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 19.
21. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen XXVIIa und/oder XXVIIb, dadurch  
gekennzeichnet, daß man das nach den Ansprüchen 1 bis 9 oder 11 bis 19 hergestellte  
1,3-heteroaromatische Hydrogencarbonat der Formel IIIa und/oder IIIb und/oder  
1,3-heteroaromatische Carbonat der Formel IVa und/oder IVb mit einer Brønsted-Säure  
25         $H_nA$ , deren Anhydrid oder mit einem Salz  $[Kation^{m+}]_n[A^{n-}]_m$  umsetzt.



Wobei X,Y,Z, R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> bis R<sup>6</sup> die in den Ansprüchen 1 bis 9 oder 11 bis 19 genannte Bedeutung haben und A<sup>n-</sup> für jedes Anion steht, welches durch Reaktion mit einer Brønsted-

5 Säure H<sub>n</sub>A, deren Anhydrid oder mit einem Salz [Kation<sup>m+</sup>]<sub>n</sub>[A<sup>n-</sup>]<sub>m</sub> eingeführt werden kann.

**3.4.4 Patent: Method for Producing Quaternary Carbonates**

R. Kalb, *WO2008052860*; applied and granted in the EU.

R. Kalb invented the claimed method, performed all of the conceptual and most of the practical experimental work and evaluated the results. He wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Mai 2008 (08.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/052860 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07D 233/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060674

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2007 (09.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1688/2006 10. Oktober 2006 (10.10.2006) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PROIONIC PRODUCTION OF IONIC SUBSTANCES GMBH & CO KEG** [AT/AT]; Peter-Tunner-Strasse 19, A-8700 Leoben (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KALB, Roland** [AT/AT]; Gösserstrasse 44, A-8700 Leoben (AT).

(74) Anwalt: **VINAZZER, Edith**; Schönburgstrasse 11/7, A-1040 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING QUATERNARY CARBONATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG QUARTERNÄRER CARBONATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing quaternary carbonates of formula (I):  $[A]^+ [R^2 OCO_2]^-$ , in which  $[A]^+$  represents a quaternary ammonium cation, a phosphonium cation, a sulfonium cation or a heteroaromatic cation, by reacting an amine  $R^1 R^2 R^3 N$  of formula (IIa), a phosphine  $R^1 R^2 R^3 P$  of formula (IIb), a sulfide  $R^1 R^2 S$  of formula (IIc) or a heteroaromatic of formula (IId), with an alkyl carbonate and/or aryl carbonate of formula (III):  $R^1 O(CO)OR^2$ , in the presence of catalytic amounts of a Lewis acid, the groups  $R^1, R^2, R^3$  have the meanings cited in the description.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Carbonaten der Formel  $[A]^+ [R^2 OCO_2]^-$ , in der  $[A]^+$  für ein quaternäres Ammonium-Kation, ein Phosphonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein heteroaromatisches Kation steht, durch Umsetzung eines Amins  $R^1 R^2 R^3 N$  der Formel (IIa), eines Phosphins  $R^1 R^2 R^3 P$  der Formel (IIb), eines Sulfids  $R^1 R^2 S$  der Formel (IIc) oder eines Heteroaromaten der Formel (IId), mit einem Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel (III):  $R^1 O(CO)OR^2$ , wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart katalytischer Mengen einer Lewis-Säure.



WO 2008/052860 A1

PA 8059

## 5 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG QUATERNÄRER CARBONATE

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, und Heteroarylium Alkylcarbonaten und Arylcarbonaten.

Ionische Verbindungen – Verbindungen, welche ionische Flüssigkeiten oder ionische Feststoffe oder Gemische derselben sind - weisen äußerst interessante Eigenschaften auf, wie beispielsweise das Fehlen eines (meßbaren) Dampfdrucks (mit wenigen Ausnahmen: siehe Martyn J. Earle, José M.S.S. Esperanc, Manuela A. Gilea<sup>1</sup>, José N. Canongia Lopes, Luis P.N. Rebelo, Joseph W. Magee, Kenneth R. Seddon & Jason A. Widegren, Nature 2006, Vol.439, 831-834), einen sehr großen Liquidusbereich, gute elektrische Leitfähigkeit und ungewöhnliche Solvatations-Eigenschaften. Diese Eigenschaften prädestinieren sie für den Einsatz in verschiedenen Bereichen technischer Anwendungen. So können sie beispielsweise als Lösungsmittel (bei organischer und anorganischer Synthese im Allgemeinen, bei der Übergangsmetallkatalyse, der Biokatalyse, der Phasentransfer-Katalyse, bei Mehrphasen-Reaktionen, in der Photochemie, in der Polymersynthese und der Nanotechnologie), als Extraktionsmittel (bei der flüssig-flüssig- und der flüssig-gasförmig Extraktion im Allgemeinen, der Entschwefelung von Rohöl, der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, der Flüssigmembranextraktion), als Elektrolyte (in Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Solarzellen, Sensoren, in der Elektrochromie, der Galvanotechnik, in der elektrochemischen Metallbearbeitung, in der elektrochemischen Synthese im Allgemeinen, bei der elektroorganischen Synthese, der Nanotechnologie), als Schmierstoffe, als Thermofluide, als Gele, als Reagenzien zur organischen Synthese, in der „Green Chemistry“ (Ersatz für Volatile Organic Compounds), als Antistatika, in Spezialanwendungen der Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie, Kapillarzonenoelektrophorese), als Flüssigkristalle, etc. eingesetzt werden. Diesbezüglich wird beispielsweise auf „Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“ und „Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157“ verwiesen.

Die Optimierung der Eigenschaften für die jeweilige Anwendung kann in weiten Grenzen durch eine Variation der Struktur von Anion und Kation bzw. eine Variation ihrer Kombination

erfolgen, was den ionischen Flüssigkeiten die Bezeichnung „Designer Solvents“ (siehe beispielsweise Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37) eingebracht hat. In diesem Sinne wurden viele unsystematische Einzelsynthesen für die Herstellung ionischer Verbindungen im Labor- und Technikumsmaßstab entwickelt. Dementsprechend sind die Kosten der Produktion dieser Verbindungen extrem hoch und die Umsetzbarkeit im Industriemaßstab kaum realisierbar.

Ausgangsverbindungen der Synthesen solcher ionischer Verbindungen sind im Allgemeinen alkyl- oder arylsubstituierte organische Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelnucleophile (Amine, Phosphine, Sulfide, Heteroaromaten). Die derzeit bekannten Synthesemethoden werden am Beispiel der Synthese quaternärer Ammoniumverbindungen (siehe nachstehende Abbildung 1) hier kurz erläutert:

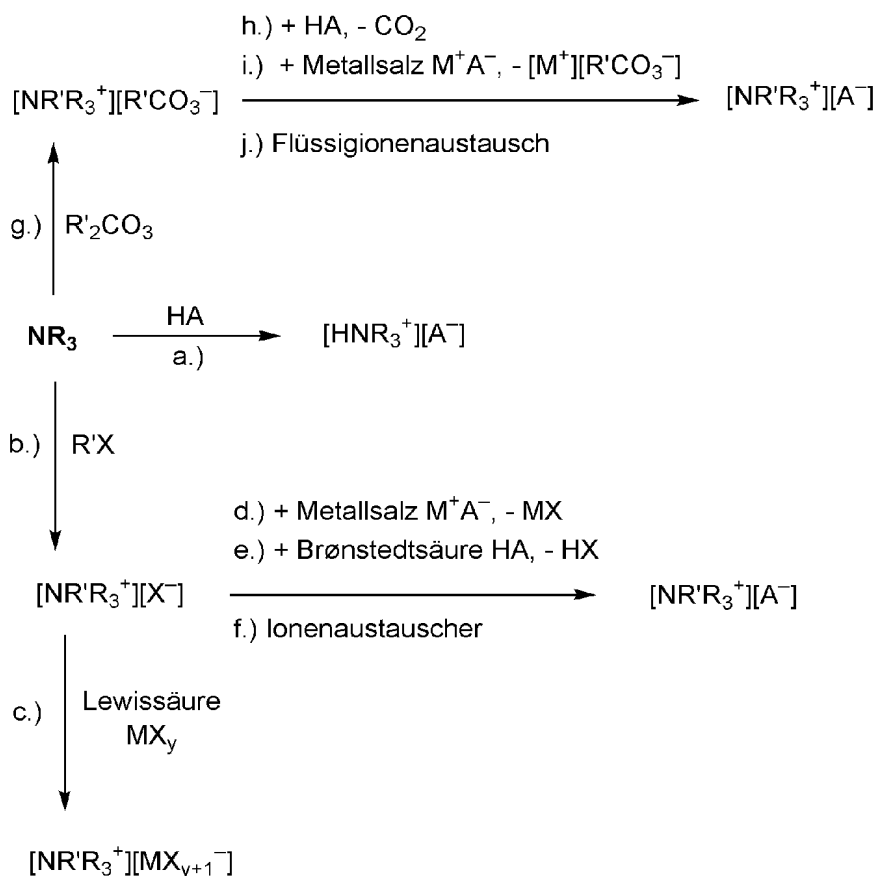


Abbildung 1

#### a. Brønsted-Säure/Basenreaktion

Ein Amin  $\text{NR}_3$  reagiert mit einer Protonensäure  $\text{HA}$  unter Bildung des Salzes  $[\text{HNR}_3^+][\text{A}^-]$ . Diese Darstellung ionischer Flüssigkeiten ist die älteste bekannte (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) und führt

beispielsweise bei der Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure zur Bildung von Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von  $F_p = 13^\circ\text{C}$ . In diesem Fall ist das Kation nicht quaterniert sondern nur protoniert. Diese organischen Salze kommen für typische Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten meist nicht in Frage, weil sie thermisch und chemisch instabil sind.

**b. Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Salz**

Das Amin  $\text{NR}_3$  wird mit einem Alkylierungs- oder Arylierungsreagens  $\text{R}'\text{X}$  in einer nucleophilen Substitution unter Bildung eines quaternierten Ammoniumsalzes  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  umgesetzt (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Als typische Alkylierungsmittel kommen dabei Halogenalkane wie z.B. 1-Chlorbutan, 1-Bromethan, Methyljodid oder Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat zur Anwendung. Diese Alkylierungsmittel sind zwar reaktiv und bilden rasch das gewünschte Produkt, sie sind aber wie alle starken Alkylierungsreagenzien relativ toxisch, zum Teil cancerogen und im Falle der Halogenalkane ggf. atmosphärenscheidigend. Die gebildete ionische Verbindung  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  kann wiederum selbst Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen gemäß den Reaktionen c – f sein.

**c. Reaktion mit einer Lewis-Säure**

Zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von Halogenmetallat-Anionen (siehe z.B. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg. Chem. 1982, 21, 1263) kann das quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  direkt mit einer entsprechenden Lewis-Säure  $\text{MX}_y$  zur gewünschten Verbindung  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{MX}_{y+1}^-]$  umgesetzt werden. Im Falle des Tetrachloroaluminat-Anions  $[\text{AlCl}_4]^-$  wird z.B. ein entsprechendes Ammoniumchlorid  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{Cl}^-]$  direkt mit Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3$  versetzt.

Auf Halogenmetallat basierende ionische Flüssigkeiten sind extrem wasser- und sauerstoff-empfindlich, sehr korrosiv und werden nur für ganz spezielle Zwecke eingesetzt (beispielsweise Olefin-Oligomerisierung, Friedel-Crafts Reaktionen). Bereits geringste Spuren Wasser führen zur Hydrolyse unter Bildung von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  oder  $\text{HI}$ . Ihre Synthese gestaltet sich dementsprechend schwierig, nicht zuletzt auch aufgrund der Tatsache, dass das Ausgangsmaterial  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  stark hygroskopisch ist.

**d. Anionenaustausch via Metathese**

Hierbei wird das Anion eines quaternären Ammoniumsalzes, das beispielsweise durch Alkylierung bzw. Arylierung gebildete quaternäre Ammoniumsalz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  wird gegen das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  ausgetauscht. Hierzu wird das Salz  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  in einem trockenen, organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Dichlormethan) mit einer stöchiometrischen Menge eines Metallsalzes (meist ein entsprechendes Alkali- oder Erdalkalisalz)  $[\text{M}^+][\text{A}^-]$  versetzt, welches das gewünschte Anion  $[\text{A}^-]$  aufweist.

Der Reaktionsansatz wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit typischerweise für einige Tage bis Wochen kräftig gerührt, wobei die gewünschte ionische Flüssigkeit in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist und das Anion  $[\text{X}^-]$  als unlösliches, festes Metallsalz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ausfällt und durch Filtration entfernt wird. Neben der sehr langen Reaktionszeit und den großen Mengen von Abfall  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  ist bei diesem Verfahren von Nachteil, dass man trockene Lösungsmittel verwenden muss, um einen kompletten Umsatz zu erzielen; ansonsten löst sich das zu entfernende Salz  $[\text{M}^+][\text{X}^-]$  in größeren Mengen im Lösungsmittel, wobei diese Halogenidspuren den späteren Einsatz der ionischen Flüssigkeit limitieren (Halogenide sind beispielsweise Katalysatorgifte; Entsorgung durch Verbrennen ist problematisch).

Das wasserfreie Arbeiten ist insbesondere im Industriemaßstab problematisch, da das Edukt  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  im Allgemeinen sehr hygroskopisch ist und der Produktionsprozess daher unter Ausschluss jeglicher Luftfeuchtigkeit erfolgen muss. Die genannten Nachteile könnten zwar durch den Einsatz von wässrigen Lösungsmittelsystemen und Silbersalzen  $[\text{Ag}^+][\text{A}^-]$  behoben werden (wobei die auch in Wasser sehr schwerlöslichen Silberhalogenide ausfallen), dies ist allerdings im Industriemaßstab aus ökonomischen Gründen völlig ausgeschlossen.

Ein kürzlich zum Patent angemeldetes einstufiges Produktionsverfahren (Wasserscheid, Peter; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Germany), 2002), welches die Reaktionen b und d vereint, kann zwar das Problem des Ausschlusses von Luftfeuchtigkeit zum Teil entschärfen (keine Isolation der hygroskopischen Zwischenstufe  $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$  notwendig), allerdings bleiben die Reaktionszeiten nach wie vor äußerst lang, es fällt weiterhin Abfall an und die potentielle Gefahr der Verunreinigung des Endproduktes mit Halogenid-Ionen ist allgegenwärtig; darüber hinaus lassen sich Kondensationsprodukte und Verunreinigungen, die bei der Darstellung der hier nicht isolierten Zwischenstufe

entstehen, nur nachträglich unter erheblich größerem Aufwand aus dem fertigen Produkt entfernen.

Allen Anionenaustauschverfahren via Metathese ist aber insbesondere gemeinsam, dass sie nicht allgemein anwendbar sind und nur für ganz bestimmte Kombinationen aus Kationen und Anionen zufriedenstellend funktionieren. Nur wenn die gewünschte ionische Flüssigkeit im Lösungsmittel ausreichend löslich ist (kann oft problematisch sein, zum Teil große Mengen Lösungsmittel nötig) und/oder das eingesetzte Metallsalz  $[M^+][A^-]$  im Lösungsmittel wesentlich besser löslich ist als das zu entfernende, kann mit Erfolg gerechnet werden. Des weiteren kann das ausgefällte Salz  $[M^+][X^-]$  zum Teil in der ionischen Flüssigkeit selbst löslich sein.

e. **Anionenaustausch via Brønsted-Säure**

Eine weitere Variante des Anionenaustausches stellt die Reaktion von  $[NR'R_3^+][X^-]$  mit einer Brønstedsäure HA dar. In diesem Fall muss die zugehörige freie Säure des gewünschten Anions stärker sein als die entsprechende Säure HX, sodass auch diese Reaktion nur für wenige Anionen  $[A^-]$  in Frage kommt. Ist HX – wie im Falle der Halogenwasserstoffsäuren – eine flüchtige Säure, kann diese verhältnismäßig leicht im Vakuum entfernt werden (ionische Flüssigkeiten besitzen im Allgemeinen keinen messbaren Dampfdruck); ist die ionische Flüssigkeit hydrophob, kann die Säure HX mit Wasser extraktiv entfernt werden. In allen anderen Fällen gestaltet sich die Isolation des Produktes schwierig.

f. **Anionenaustausch an einem Ionentauscherharz**

Der Austausch des Ions  $[X^-]$  gegen das gewünschte Ion  $[A^-]$  kann auch in einem allgemein bekannten Verfahren an einem herkömmlichen Anionentauscherharz erfolgen; aus ökonomischer Sicht ist dieses Verfahren im Industriemaßstab aber kaum anwendbar, da die maximale Beladung eines Harzes sehr beschränkt ist.

g. **Alkylierung bzw. Arylierung zu einem quaternären Carbonat**

Hier wird nun das Amin  $NR_3$  mit dem Alkylierungs- oder Arylierungsmittel Dialkyl- oder Diarylcarbonat  $R'_2CO_3$  umgesetzt, wobei ein quaternäres Alkyl- oder Arylcarbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  gebildet wird. Dieses kann selbst bereits die gewünschte ionische Verbindung sein oder als Edukt zur Synthese der Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  dienen, wie in den nun folgenden Punkten h – j beschrieben. Weiterhin

sind aufgrund des Herstellungsprozesses die so erhaltenen Verbindungen frei von (korrosiven) Halogeniden.

h. **Anionenaustausch durch Reaktion mit einer Brønsted-Säure**

5 Das gewünschte Anion  $[A^-]$  wird nun bevorzugt durch Reaktion des quaternären Carbonates  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit der zum Anion  $[A^-]$  konjugierten Brønsted-Säure HA eingeführt, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird. Diese Reaktion ist äußerst vielseitig, schnell, einfach und effizient und erzeugt keinen festen Abfall.

10 i. **Anionenaustausch via Metathese**

Alternativ zu der bevorzugten Reaktion mit einer Brønsted-Säure HA, kann auch eine Metathese analog zu d. durchgeführt werden, wobei nun das quaternäre Carbonat  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$  mit einem Metallsalz  $M^+A^-$  umgesetzt wird, wobei das Kation des Metallsalzes  $M^+$  mit dem Carbonat  $[R'CO_3^-]$  schwerlösliches  $[M^+][R'CO_3^-]$  bildet, 15 welches ausfällt und entfernt wird, sodaß die gewünschte ionische Verbindung  $[NR'R_3^+][A^-]$  zurückbleibt und isoliert werden kann. Typische Metalle  $M^+$  sind z.B. Calcium, Magnesium, Zink, Mangan etc. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ in wäßriger Lösung und benötigt im Gegensatz zu d. kein Lösungsmittel.

20 j. **Anionenaustausch mittels Flüssigionenaustausch**

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion eines langkettigen Carbonats  $[NR'R_3^+][R'CO_3^-]$ , welches im Allgemeinen wegen der hohen Polarität des Anions  $[R'CO_3^-]$  wasserlöslich ist, mit einem Metallsalz  $M^+A^-$ , wobei hier das Kation  $M^+$  keine schwerlöslichen Carbonate bildet; es kommt zu einer Ionenaustauschreaktion und 25 wasserunlösliches  $[NR'R_3^+][A^-]$  scheidet sich ab, während  $[M^+][R'CO_3^-]$  in Lösung bleibt. Typischerweise gelingt diese Reaktion mit einer Vielzahl von Anionen  $A^-$ , welche in der Regel immer wesentlich unpolarer sind als das Anion  $[R'CO_3^-]$ , sodaß also das Ionenpaar  $[NR'R_3^+][A^-]$  nicht mehr wassermischbar ist und sich abscheidet.

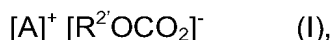
30 Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung Ionischer Verbindungen, also ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Feststoffe, weisen alle ihre typischen Nachteile auf.

Das Verfahren über quaternäre Alkyl- bzw. Arylcarbonate ist im Allgemeinen für eine breite Palette von quaternären Kationen geeignet (unter anderem Ammonium, Phosphonium, 35 Sulfonium, Imidazolium, Piperidinium, Pyrrolidinium, Morpholinium usw.), allerdings nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung bzw. Arylierung von Aminen, Phosphinen, Sulfiden und Heteroarylen mit Alkyl- und/oder Arylcarbonaten mit wachsender

Kohlenstoffzahl der Alkyl- bzw. Arylreste dramatisch ab, bzw. die Ausbeute der gewünschten Produkte.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung quaternärer Carbonate zur Verfügung zu stellen, welches die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe dadurch, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I



in der

$[A]^+$  für ein quaternäres Ammonium-Kation  $[R^1 R^1 R^2 R^3 N]^+$ , ein Phosphonium-Kation  $[R^1 R^1 R^2 R^3 P]^+$ , ein Sulfonium-Kation  $[R^1 R^1 R^2 S]^+$  oder ein heteroaromatisches Kation steht,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;

$R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander für ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

$R^1$  und  $R^2$  bilden gemeinsam eine  $-CHR^a-CHR^b$ -Kette,  $-CHR^a-CH_2-CHR^b$ -Kette oder ggf. substituierten  $-C_6H_4$ -1,2-diyl-Rest stehen, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Formel I erhalten wird, bei der  $R^1$  und  $[R^2 OCO_2]^-$  den Rest  $^-OCO-CHR^a-CHR^b$ -,  $^-OCO-CHR^a-CH_2-CHR^b$ - oder ggf. sub.  $^-OCO-1-C_6H_4-2-yl$ - ausbilden (Verbindung I');

hergestellt wird, indem man ein Amin  $R^1 R^2 R^3 N$  der Formel IIa, Phosphin  $R^1 R^2 R^3 P$  der Formel IIb, Sulfid  $R^1 R^2 S$  der Formel IIc oder ein Heteroaromat der Formel IId, wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben genannte Bedeutung haben,

mit einem Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel III





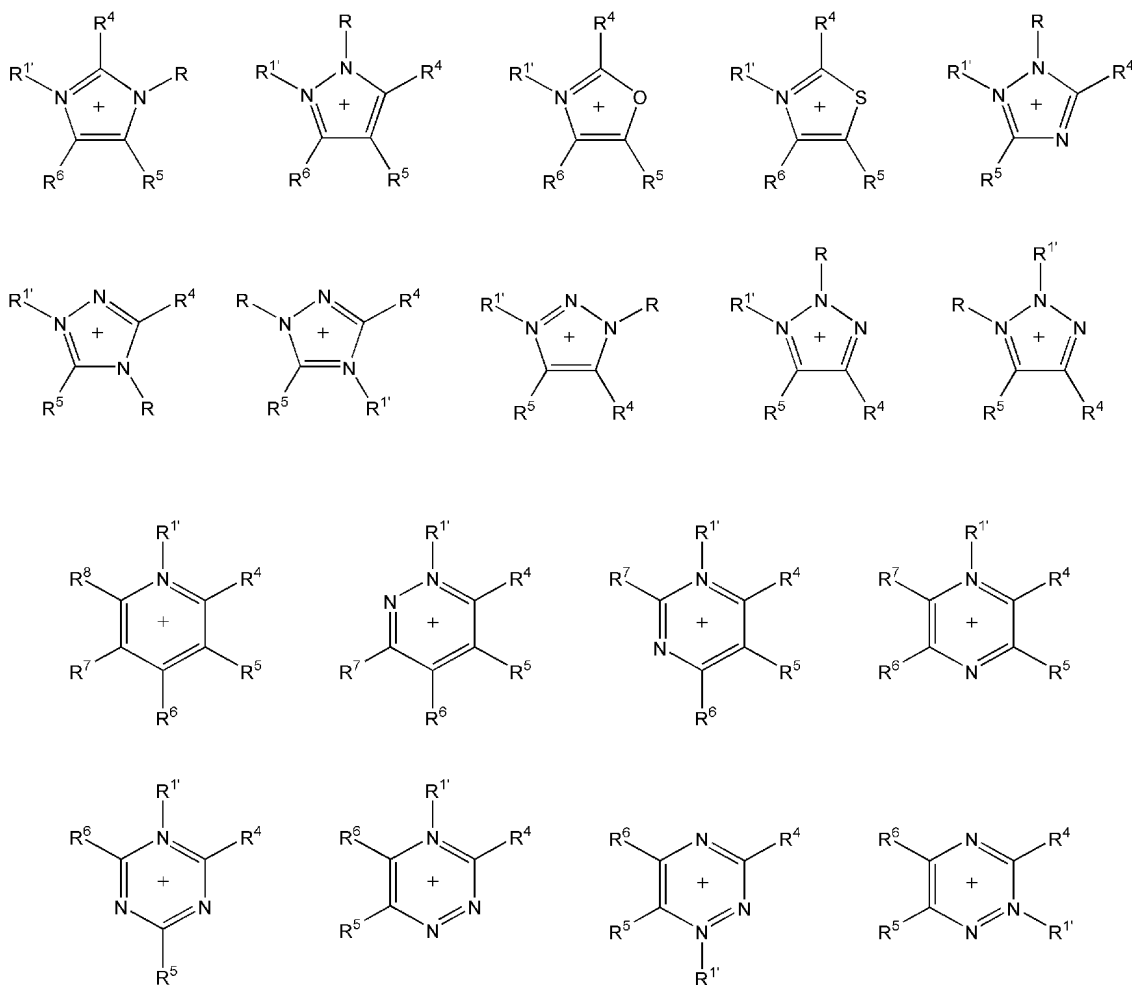
wobei

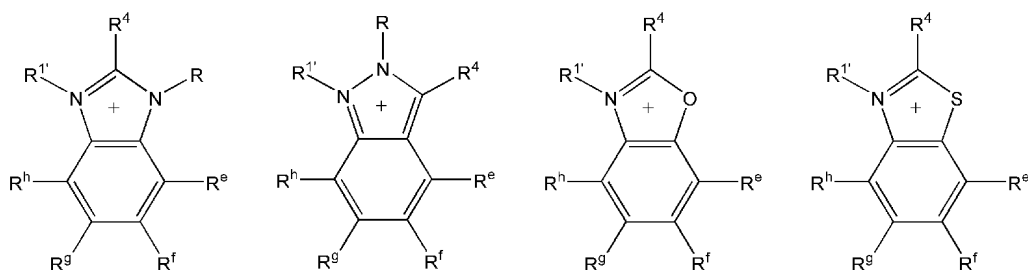
$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für ein ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder ggf. substituierten  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Formel I' erhalten wird;

in Gegenwart katalytischer Mengen an einer Lewis-Säure umgesetzt.

Der Heteroaromat der Formel IIb ist üblicherweise ein 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat, der mindestens ein Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweist, und der unsubstituiert oder substituiert ist und/oder anneliert ist, vorzugsweise ist der Heteroaromat der Formel IIb ausgewählt aus der Gruppe:





5

wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl;

10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl unterbrochen sein kann;

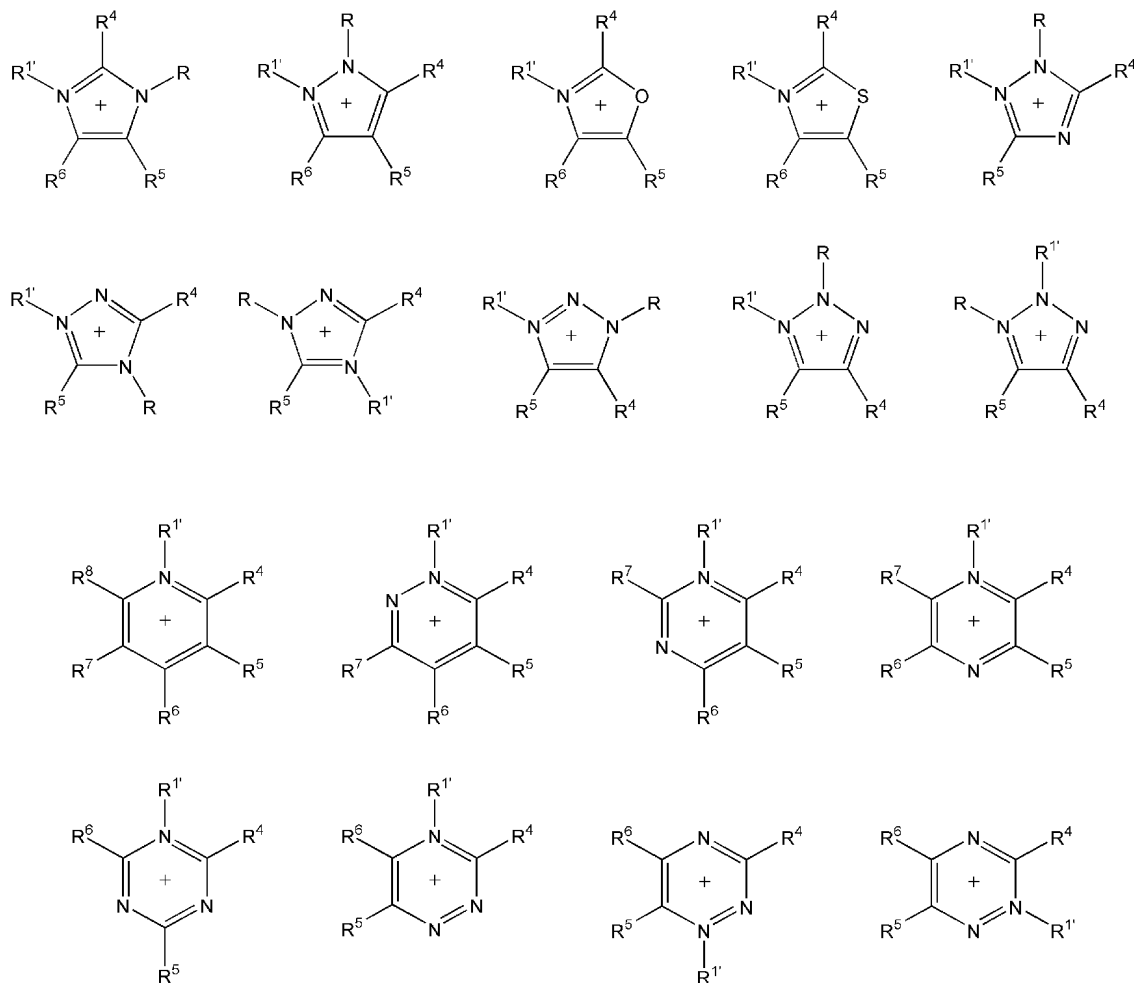
15  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ ,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen; oder

20 zwei der Reste R,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl unterbrochen sein kann.

30 In einer besonderen Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

[A]<sup>+</sup> für ein quaternäres Ammonium-Kation  $[R^1R^1R^2R^3N]^+$ , ein Phosphonium-Kation  $[R^1R^1R^2R^3P]^+$ , ein Sulfonium-Kation  $[R^1R^1R^2S]^+$  oder ein heteroaromatisches Kation steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe

5



10

15 wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;

20

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder

- mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder
- 5 zwei der Reste R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der
- 10 Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;
- R Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl; oder
- 15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Formel I' erhalten wird.
- 20 In einer bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7
- 25 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder
- 30 zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden sind einen Ring ausbilden, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;
- R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder
- 35 mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der

Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder

zwei der Reste R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann; oder

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl steht;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei die Reste unabhängig als auch in Kombination folgende Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für Wasserstoff;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen;

oder

zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an das sie gebunden sind eine  $-(CH_2)_n$ -Kette, wobei  $n$  4, 5, 6 oder 7 ist, und wobei diese Kette durch 1 bis maximal drei  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste substituiert sein kann und/oder durch O, S, NH oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl unterbrochen sein kann;

5

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $OR^c$ ,  $COR^c$ ,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly

10

oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

15

Wasserstoff;

Halogen,

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

20

25

$C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

30

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

$OR^a$ , insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

$COR^a$ , insbesondere Formyl oder Acetyl;

35

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

5  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

10 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

$C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen; oder

zwei der Reste  $R$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem  
 20 Atom, an welchem sie gebunden sind ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5-oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $COR^a$  substituiert ist, wobei  $R^a$ ,  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise

zwei der Reste  $R$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein  
 30 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^a$ ,  $SR^a$ ,  $NR^aR^b$ ,  $COOR^a$ ,  $CO-NR^aR^b$  oder  $COR^a$  substituiert ist, wobei  $R^a$ ,  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

35  $R$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste



tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl steht;

5

vorzugsweise für

Wasserstoff;

10

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

15

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

20

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

25

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

30

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

35

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl),

3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen;

5

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für ein  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

10

vorzugsweise für

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

20

$C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

25

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

30

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

35

$C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen; oder

R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder einen -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

vorzugsweise für

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-;

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für ein C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl,

2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

5  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

10  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

15  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

20  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

25 Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

$C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-CHR^a-CHR^b$ -Kette,  $-CHR^a-CH_2-CHR^b$ -Kette oder einen  $-C_6H_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen;

35

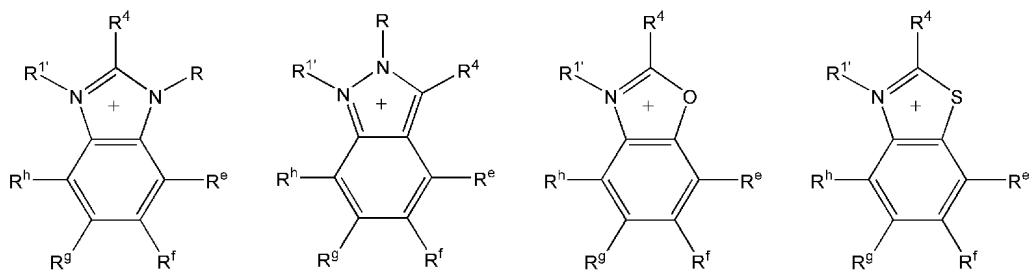
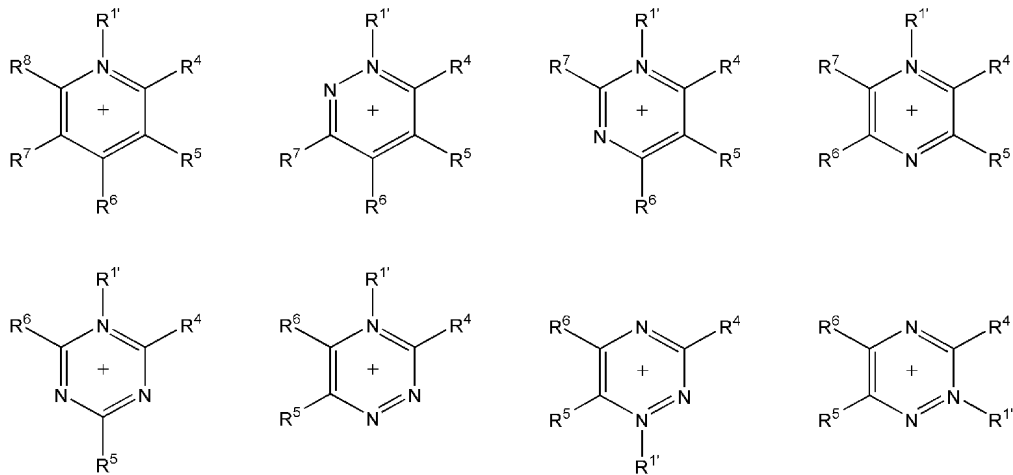
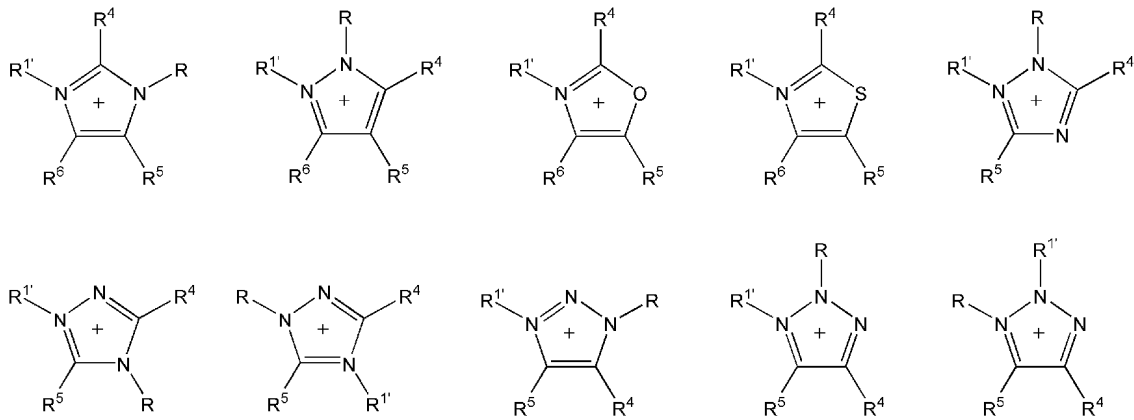
vorzugsweise für

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-;

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen

5 Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

[A<sup>+</sup>] ein heteroaromatisches Kation ist ausgewählt aus der Gruppe



wobei

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $OR^c$ ,  $COR^c$ ,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

Wasserstoff;

Halogen,

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

$C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

$OR^a$ , insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

$COR^a$ , insbesondere Formyl, oder Acetyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

$C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen;

R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> oder COR<sup>c</sup> substituiert ist, wobei R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl steht.

vorzugsweise für

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl,

Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen.

In einer hierbei besonders bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

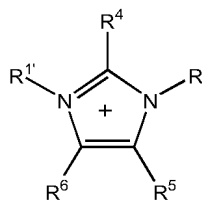
R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht; und

R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl.

In einer weiteren besonderen Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:



[A<sup>+</sup>] ein heteroaromatisches Kation ist ausgewählt aus der Gruppe



5 ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren quaternäre Carbonate der Formel I hergestellt, wobei:

- 10 [A<sup>+</sup>] ein quaternäres Ammonium-Kation [R<sup>1'</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N]<sup>+</sup> oder ein Phosphonium-Kation [R<sup>1'</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P]<sup>+</sup> ist.

In einer weiteren Ausgestaltungsform werden in das erfindungsgemäßen Verfahren Alkyl- und/oder Arylcarbonate der Formel III eingesetzt, wobei R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> identisch sind.

- 15 Vorzugsweise stehen hierbei R<sup>1'</sup> und R<sup>2'</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl.

Als Lewissäure wird üblicherweise eine Lewissäure, welche mindestens ein Element der 1. bis 13. Gruppe des Periodensystems oder der Gruppe der Lanthaniden (Atomnummer 57 bis 71) enthält, eingesetzt. Vorzugsweise enthält die Lewissäure mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, Cer, Lanthan, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Lutetium; insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer, Titan und Aluminium.

- 25 Üblicherweise werden als Lewis-Säuren die Oxide, Carbonate, Halogenide oder Silikate der voranstehenden Element eingesetzt, sowie Zeolithe. Besonders bevorzugt sind Oxide, Carbonate, Halogenide oder Silikate von Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer, Titan oder Aluminium oder Gemische hiervon, oder Zeolithe.

- 30 In der Regel werden 0,001 mol% bis 90 mol%, bevorzugt 0,1 mol% bis 10 mol%, besonders bevorzugt 0,5 mol% bis 5 mol%, bezogen auf das Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId, an Lewissäure eingesetzt.

Die Lewissäuren können im Reaktionsgemisch beispielsweise homogen gelöst, suspendiert oder heterogen als Feststoff vorliegen. Gegebenenfalls können die einzusetzenden Lewissäuren auch auf einem Träger aufgebracht sein. Als geeignete Träger seien  
5 beispielsweise metallische Oxide oder Polymere genannt.

Üblicherweise wird das Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel III in 0,5 bis 10 Molequivalenten, bevorzugt 1,0 bis 5,0 Molequivalenten, besonders bevorzugt 1,1 bis 2,0 Molequivalenten, bezogen auf das Amin  $R^1R^2R^3N$  der Formel IIa, Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der  
10 Formel IIb, Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId, eingesetzt.

Die Reaktion wird in der Regel bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 50°C bis 150°C, besonders bevorzugt 80°C bis 120°C durchgeführt.

Üblicherweise liegt die Reaktionszeit im Bereich von 0,1 Stunde bis 14 Tagen, bevorzugt 0,5 Stunden bis 5 Tagen, besonders bevorzugt 1 Stunden bis 24 Stunden.

Die Reaktion wird in der Regel bei einem Druck von 0,5bar bis 300bar, bevorzugt 1,0bar bis 50bar, besonders bevorzugt 2,0bar bis 10bar durchgeführt.

Von Fall zu Fall kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchzuführen.

In einer Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit eines  
25 Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchgeführt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder Reduktionsmittelsystems durchgeführt. Als Reduktionsmittel kommen beispielsweise Aluminiumhydride oder Borhydride, wie  $NaAlH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$  oder  
30  $LiBH_4$  in Betracht, als Reduktionsmittelsysteme Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Platinmetalle, insbesondere Pt, Pd, Rh, Ru oder Ir.

Die Reaktion kann unter Luft- oder Wasserdampfatosphäre oder unter Schutzgas-  
35 Atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff oder Argon durchgeführt werden.

Die Umsetzung kann batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt

werden.

Von Fall zu Fall kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchzuführen.

5

In einer Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Substanz durchgeführt.

10

In einer weiteren Ausgestaltungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Hierbei kommen z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol oder Phenol, Ether, wie diethylether, Methyltert.-butylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, Dialkylformamide, wie z.B. Dimethylformamid oder Diethylformamid, Ketone, wie Dimethylketon oder Dimethylketon, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Nitrile, wie Acetonitril, oder Gemische hiervon in Betracht. In der Regel beträgt der Anteil an Lösungsmittel an der Gesamtmasse der Reaktionsmischung 1% bis 90%, bevorzugt 10% bis 50%, besonders bevorzugt mit 20% bis 30%.

15

20

In einer besonderen Ausgestaltungsform wird als Lösungsmittel jener Alkohol eingesetzt, welcher zumindest zu einem der Reste des Alkyl- und/oder Arylcarbonats der Formel III korrespondiert.

25

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt nach dem für den Fachmann üblichen Bedingungen. In der Regel wird die Reaktionsmischung gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt; durch Heizen oder Kühlen kann die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt werden.

30

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt ebenfalls nach gängigen Methoden, wie Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere geeignete Verfahren.

35

Weiterhin können durch Extraktion nicht umgesetzte Edukte, die Lewissäure etc. abgetrennt werden. Als Lösungsmittel kommen hier z.B. Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Petrolether, Benzin, Diesel, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol oder p-Xylol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Ester wie Ethylacetat, Methylacetat,

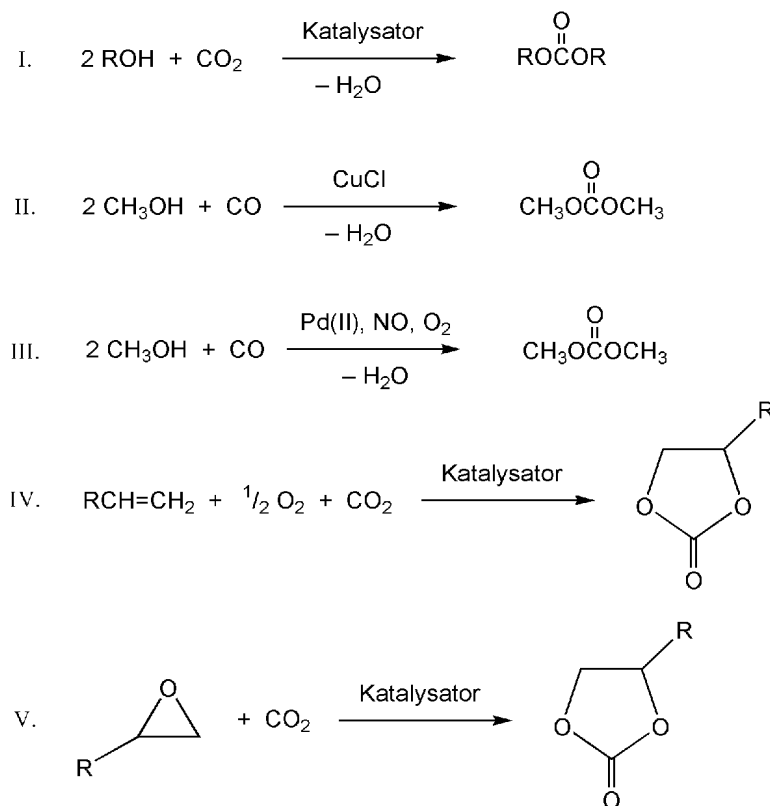
chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan, oder Gemische hiervon in Betracht, wobei ggf. zusätzlich ein Hilfslösungsmittel wie ein Alkohol, insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, ein

5 Dialkylformamid, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, ein Keton, wie Aceton, Methylethylketon, ein Sulfoxid, wie Dimethylsulfoxid, oder ein Nitril, wie Acetonitril, oder ein Gemisches hiervon, zugegeben werden kann.

In einer besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung wird das das Alkyl- und/oder

10 Arylcarbonat der Formel III durch Umsetzung von CO<sub>2</sub>, CO oder CO/O<sub>2</sub> oder Gemischen hiervon mit einem Alkohol R<sup>1</sup>'OH oder R<sup>2</sup>'OH bzw. einem Gemisch hiervon, in Gegenwart einer Lewissäure, bei einem Druck von 1 bis 300 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar, erhalten - als Lewissäuren kommen die voranstehend genannten in Betracht – oder durch oxidative, katalytische Reaktion von Alkoholen mit Alkenen oder durch

15 katalytische Reaktion von Oxiranen mit Kohlendioxid. Dies sei nachfolgend an einigen Beispielen dargestellt:



Abbildung

In einer hierbei bevorzugten Ausgestaltungsform wird das Alkyl-und/oder Arylcarbonat der Formel III *in situ* erzeugt. Üblicherweise wird hierbei ein Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, ein

Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der Formel IIb, ein Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder ein Heteroaromaten der Formel IId, mit einem Alkohol  $R^1'OH$  oder  $R^2'OH$  bzw. einem Gemisch hiervon und  $CO_2$ ,  $CO/O_2$  oder  $CO$  und eines Oxidationsmittels, sowie Gemische hiervon, in Gegenwart einer Lewissäure bei 1 bis 300 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar, umgesetzt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform wird ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt, indem ein Amin  $R^1R^2R^3N$  der Formel IIa, ein Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der Formel IIb, ein Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder ein Heteroaromaten der Formel IId, mit einem Alkohol  $R^1'OH$  oder  $R^2'OH$  bzw. einem Gemisch hiervon und  $CO_2$ ,  $CO/O_2$  oder  $CO$  und eines Oxidationsmittels, sowie Gemische hiervon, in Gegenwart einer Lewissäure bei 1 bis 300 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar, umgesetzt.

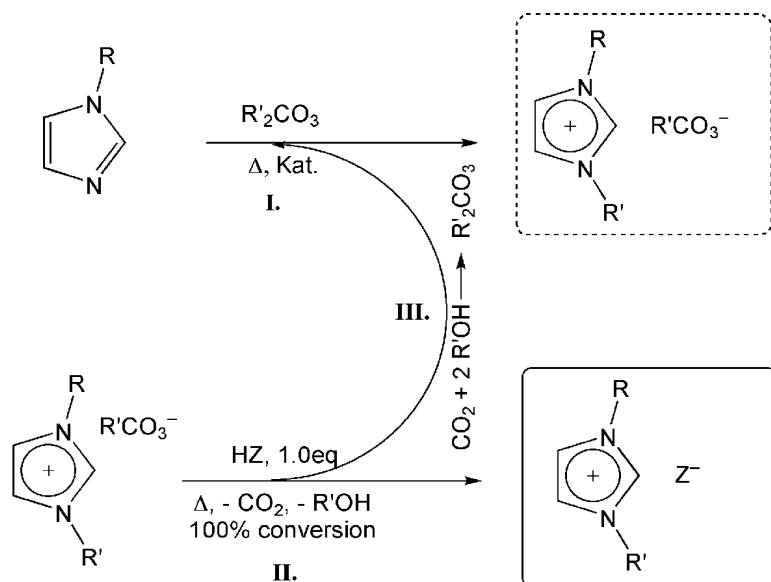
Die Lewissäure wird jeweils in 0,001 mol% bis 90 mol%, bevorzugt 0,1 mol% bis 10 mol%, besonders bevorzugt 0,5 mol% bis 5 mol%, bezogen auf das Amin  $R^1R^2R^3N$  der Formel IIa, das Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der Formel IIb, das Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder dem Heteroaromaten der Formel IId, eingesetzt.

Bei diesen Umsetzungen wird jeweils üblicherweise der Alkohol  $R^1'OH$  oder  $R^2'OH$  bzw. ein Gemisch hiervon in 0,5 bis 20 Molequivalenten, bevorzugt 1,0 bis 5 Molequivalenten, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 Molequivalenten, bezogen auf das Amin  $R^1R^2R^3N$  der Formel IIa Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der Formel IIb, Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId, eingesetzt.

In einer Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird das benötigte  $CO_2$  bzw. das für die Erzeugung des Alkyl- und/oder Arylcarbonats der Formel III benötigte Kohlendioxid aus der Reaktion eines quaternären Carbonats der Formel I und/oder einer quartären Verbindung der Formel IVa und/oder IV b



mit einer Brønsted-Säure HZ generiert. Das dabei entstehende Kohlendioxid wird also in einen Kreislauf rückgeführt. Dies sei in nachfolgender Abbildung am Beispiel der Synthese eines 1,3-Dialkylimidazolium Salzes veranschaulicht:



In einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird der zur Erzeugung des Alkyl- und/oder Arylcarbonats der Formel I benötigte Alkohol  $R^2OH$  durch die Umsetzung eines quaternären Carbonats der Formel I mit einer Brønsted-Säure HZ generiert. Der dabei entstehende Alkohol  $R^2OH$  wird also in einem Kreislauf rückgeführt.

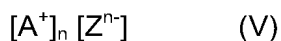
Die Umsetzungen der vorliegenden Erfindungen können je nach eingestellter Temperatur und eingestelltem Druck in flüssiger Phase oder in Gasphase durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt nach für den Fachmann gängigen Methoden, beispielsweise durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere geeignete Verfahren.

Weiterhin können durch Extraktion nicht umgesetzte Edukte, die Lewisäure etc. abgetrennt werden. Als Lösungsmittel kommen hier z.B. Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Petrolether, Benzin, Diesel, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol oder p-Xylol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Ester wie Ethylacetat, Methylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan, oder Gemische hiervon in Betracht, wobei ggf. zusätzlich ein Hilfslösungsmittel wie ein Alkohol, insbesondere wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol oder Octanol, ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, ein Dialkylformamid, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, ein Keton, wie Aceton,

Methylethylketon, ein Sulfoxid, wie Dimethylsulfoxid, oder ein Nitril, wie Acetonitril, oder ein Gemisches hiervon, zugegeben werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindungen der Formel V,



wobei

$[A^+]$  die in den Ansprüchen 1 bis 33 genannte Bedeutung hat, und

$[Z^{n-}]$  für ein ein-, zwei- drei- oder vierwertiges Anion;

steht;

dadurch gekennzeichnet, dass man quaternäres Carbonat der Formel I nach einem der voranstehend beschriebenen Ausgestaltungsformen herstellt und das so erhaltene Carbonat der Formel I mit einer Brønsted-Säure  $[H^+]_n [Z^{n-}]$ , dessen Anhydrid oder einem Salz  $[Kation^{m+}]_n [Z^{n-}]_m$  umsetzt.

Die Verbindungen der Formel V *kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:*

#### **Anionenaustausch durch Reaktion mit einer Brønsted-Säure:**

Das gewünschte Anion  $[Z^{n-}]$  wird durch Reaktion des quaternäres Carbonat der Formel I mit der zum Anion  $[Z^{n-}]$  konjugierten Brønsted-Säure  $H_nZ$  eingeführt, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird.

#### **Anionenaustausch via Metathese:**

Alternativ zu der voranstehend genannten Reaktion mit einer Brønsted-Säure  $H_nZ$ , kann auch eine Metathese durchgeführt werden, wobei das quaternäres Carbonat der Formel I mit einem Metallsalz  $[Kation^{m+}]_n [Z^{n-}]_m = [M^{m+}]_n [Z^{n-}]_m$  umgesetzt wird, wobei das Kation des Metallsalzes  $M^{m+}$  ein schwerlösliches  $M^{m+}$ -Hydrogencarbonat und/oder  $M^{m+}$ -Carbonat bildet, welches ausfällt und durch Filtration oder Zentrifugation entfernt wird, sodaß die gewünschte Verbindung der Formel V zurückbleibt und isoliert werden kann. Typische Metalle  $M^{m+}$  sind z.B. Calcium, Magnesium, Zink, Mangan etc. Diese Reaktion verläuft üblicherweise nahezu quantitativ in wäßriger Lösung.

#### **Anionenaustausch mittels Flüssigionenaustausch:**

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion eines langkettigen quaternären Carbonats der Formel I, mit einer  $C_4$ - $C_{30}$ -, bevorzugt  $C_6$ - $C_{16}$ -, besonders bevorzugt  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylkette, welche ggf. verzweigt, funktionalisiert oder substituiert sein kann, mit einem Salz  $[Kation^{m+}]_n [Z^{n-}]_m$ ;

hierbei werden wasserunlösliche Verbindungen der Formel V gebildet, welche sich abscheiden und abgetrennt werden können.

Die Erfindung betrifft ferner quaternäre Carbonate der Formel I, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind.

5

**Beispiele:**

Im Folgenden wird die Erfindung durch einige typische Beispiele näher beschrieben.

$^1\text{H}$ -Kernmagnetresonanzspektren ( $^1\text{H}$ -NMR) wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 in  $\text{d}^6$ -DMSO und  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen, Gehaltsbestimmungen mit NMR werden mit G(NMR)

10 abgekürzt. Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden auf einem Bruker Esquire 3000 in wäßrig-methanolischer Lösung im positiv und negativ Mode gemessen, acidimetrische Gehaltsbestimmungen, abgekürzt mit G(T), wurden mit einem Metrohm Basic Titrino 794 mit gestellter 1N Salzsäure durchgeführt. Die relative molare Masse wird mit „ $M_r$ “  
15 abgekürzt und in g/mol angegeben, das Molequivalent wird mit „equiv.“ abgekürzt. Sämtliche Ausgangschemikalien wurden bei Sigma-Aldrich bezogen.

**a. Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat:**

20 Am Beispiel der Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-carbonat durch Reaktion von N-Ethylimidazol und Dimethylcarbonat in Methanol soll die Auswirkung verschiedener typischer Katalysatoren im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion demonstriert werden: Je 10g N-Ethylimidazol (CAS 7098-07-9; 0,104mol), 10g Dimethylcarbonat (CAS 616-38-6; 1,07 equiv.) und 10g Methanol (33 massen% der Reaktionsmischung) wurden  
25 ohne Katalysator bzw. mit je 0,5g Katalysator Lithiumchlorid (11 mol%), Samarium-(III)-oxid (1,4 mol%) und Aluminiumnatriumsilikat P 820 A (CAS 1344-00-9; ca. 7 mol%) versetzt und bei einer Temperatur von 100°C bei einem Systemeigendruck von ca. 10bar in einem Druckreaktor heftig gerührt.

30 Die Abnahme der Konzentration des N-Ethylimidazols bzw. die Zunahme des Carbonatgehaltes wurde alle zwei Stunden durch acidimetrische Titration (Trennung durch Fällung als Calciumcarbonat) bestimmt:



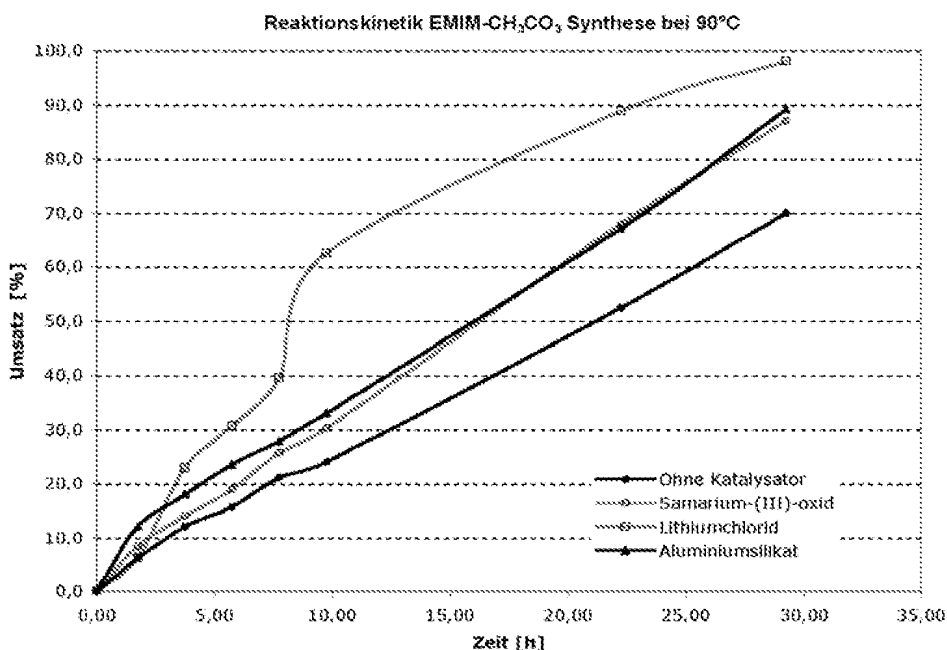
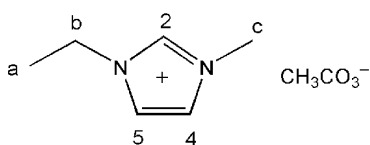


Abbildung: Kinetik bei 90°C

Die voranstehende Abbildung zeigt deutlich den katalytischen Effekt der homogenen Lewissäure Lithiumchlorid und der heterogenen Lewissäuren Samariumoxid und Aluminiumsilikat im Vergleich zur nicht katalysierten Reaktion: Man sieht z.B. daß nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei 90°C unter Lithiumchlorid Katalyse bereits 70% Umsatz erzielt wird, während die nicht katalysierte Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen lediglich 30% Umsatz erzielt, bzw. für 70% Umsatz 29 Stunden braucht.



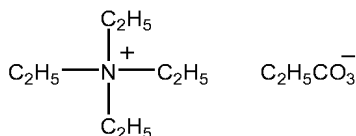
1-Ethyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; **M<sub>r</sub>** = 186,1g/mol; **<sup>1</sup>H-NMR** (δ-Werte, 400MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): 1,416 (3H, t, J<sub>a,b</sub>=7,30Hz: H<sub>a</sub>); 3,170 (3H, s: CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 3,856 (3H, s: H<sub>c</sub>); 4,199 (2H, q, J<sub>b,a</sub>=7,31Hz: H<sub>b</sub>); 7,716 (1H, t, J<sub>5,4</sub> = J<sub>5,2</sub> = 1,2Hz, B-Teil eines ABX-Systems: H<sub>5</sub><sup>\*</sup>); 7,801 (1H, t, J<sub>4,5</sub> = J<sub>4,2</sub> = 1,5Hz, A-Teil eines ABX-Systems: H<sub>4</sub><sup>\*</sup>); 9,252 (1H, s, Triplett nicht aufgelöst, X-Teil eines ABX-Systems: H<sub>2</sub>);\* Zuordnung vertauschbar; **ESI-MS** (+ mode, m/z): 111,1 (K<sup>+</sup>) ; (- mode, m/z) : 75,0 (A<sup>-</sup>)

## b. Darstellung von Tetraethylammonium-Ethylcarbonat

30g Triethylamin (CAS 121-44-8; 0,30mol), 35g Diethylcarbonat (CAS 105-58-8; 1,2 equiv.) und 28g Ethanol wurden mit 0,16g Lithium-ethoxid (CAS 2388-07-0, 1mol%) versetzt und bei 140°C in einem Druckreaktor unter einem Systemeigendruck von ca. 10bar für 5 Tage heftig gerührt. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels und

der nicht abreagierten Edukte *in vacuo* wurden 16,4g Tetraethylammonium-ethylcarbonat (25% der Theorie) als beige Kristalle erhalten, welche zur Charakterisierung aus Acetonitril/Ethylacetat unkristallisiert wurden.

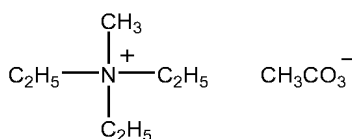


Tetraethylammonium-ethylcarbonat

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ ;  $M_r = 219,2\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,104 (3H, t,  $J=7,30\text{Hz}$ :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3^-$ ); 1,177 (12H, t,  $J=7,28\text{Hz}$ :  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ ); 2,891 (2H, q,  $J=7,30\text{Hz}$ :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3^-$ ); 3,173 (8H, q,  $J=7,28\text{Hz}$ :  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ ); ESI-MS (+ mode,  $m/z$ ): 130,2 ( $\text{K}^+$ ); (- mode,  $m/z$ ): 89,0 ( $\text{A}^-$ );  $G(\text{T})=99\%$

**c. Darstellung von Triethylmethylammonium-Methylcarbonat unter *in situ* Erzeugung des Dimethylcarbonats**

30g Triethylamin (CAS 121-44-8; 0,30mol), 30g Methanol (CAS 67-56-1; 3 equiv.) wurden in einem Druckreaktor mit 1g eines Aluminiumoxid-Zirkondioxid-Siliziumdioxid Mischkatalysators versetzt, mit 68 bar Kohlendioxid beaufschlagt und bei  $150^\circ\text{C}$  für 5 Tage heftig gerührt. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels und der nicht abreagierten Edukte *in vacuo* wurden 5,2g Triethylmethylammonium-Methylcarbonat (9,1% der Theorie) als beige Kristalle erhalten, welche zur Charakterisierung aus Acetonitril/Ethylacetat unkristallisiert wurden.



Triethylmethylammonium-methylcarbonat

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3$ ;  $M_r = 191,2\text{g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ -Werte, 400MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ): 1,197 (9H, t,  $J=7,26\text{Hz}$ :  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3$ ); 2,888 (3H, s:  $\text{CH}_3\text{CO}_3^-$ ); 3,163 (3H, s:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3$ ); 3,265 (6H, q,  $J=7,26\text{Hz}$ :  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3$ ); ESI-MS (+ mode,  $m/z$ ): 116,1 ( $\text{K}^+$ ); (- mode,  $m/z$ ): 75,0 ( $\text{A}^-$ );  $G(\text{T})=99\%$

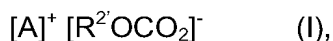
**d. Darstellung von Triethylmethylammonium-Methylcarbonat (*in situ*, Gasphase)**

30g Triethylamin (CAS 121-44-8; 0,30mol), 30g Methanol (CAS 67-56-1; 3 equiv.) wurden in einem 5L Autoklaven, welcher 1g eines Aluminiumoxid-Zirkondioxid-Siliziumdioxid Mischkatalysators enthielt, mit 20 bar Kohlendioxid beaufschlagt und bei  $160^\circ\text{C}$  verdampft. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen, Abkühlen und Entspannen des

CO<sub>2</sub>-Überdrucks wurden 2,2g Triethylmethyammonium-Methylcarbonat (3,8% der Theorie) als beige Kristalle erhalten, welche teilweise am Katalysator anhafteten und zur Charakterisierung aus Acetonitril/Ethylacetat unkristallisiert wurden.

## PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von quaternären Carbonaten der Formel I,



in der

- 10  $[A]^+$  für ein quaternäres Ammonium-Kation  $[R^1R^1R^2R^3N]^+$ , ein Phosphonium-Kation  $[R^1R^1R^2R^3P]^+$ , ein Sulfonium-Kation  $[R^1R^1R^2S]^+$  oder ein heteroaromatisches Kation steht,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

- 15 zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;

- 20  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  bilden gemeinsam eine  $-CHR^a-CHR^b-$ -Kette,  $-CHR^a-CH_2-CHR^b-$ -Kette oder ggf. substituierten  $-C_6H_4-1,2-diyl$ -Rest stehen, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Formel I erhalten wird, bei der  $R^{1'}$  und  $[R^{2'}OCO_2]^-$  den Rest  $^-OCO-CHR^a-CHR^b-$ ,  $^-OCO-CHR^a-CH_2-CHR^b-$  oder ggf. sub.  $^-OCO-1-C_6H_4-2-yl-$  ausbilden (Verbindung I');

- 25

dadurch gekennzeichnet,

daß man ein Amin  $R^1R^2R^3N$  der Formel IIa, Phosphin  $R^1R^2R^3P$  der Formel IIb, Sulfid  $R^1R^2S$  der Formel IIc oder einen Heteroaromat der Formel IId, wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben genannte Bedeutung haben,

- 30

mit einem Alkyl-und/oder Arylcarbonat der Formel III

- 35  $R^{1'}O(CO)OR^{2'} \quad (III),$

wobei

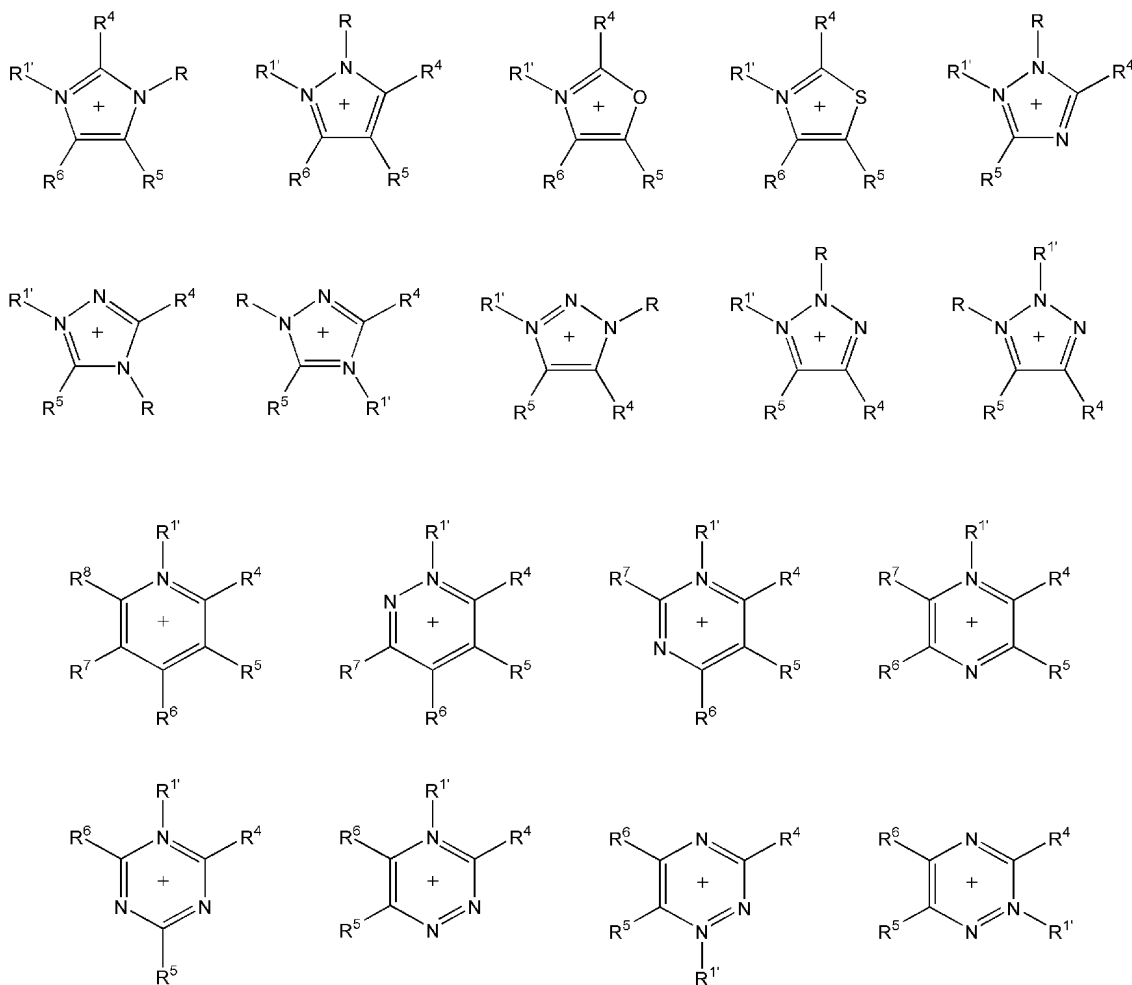
$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für ein ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b-$ Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b-$ Kette oder ggf. substituierten  $-\text{C}_6\text{H}_4-1,2\text{-diyl-}$ Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  stehen; wobei in diesem Fall eine zwitterionische Verbindung der Verbindung der Formel I' erhalten wird;

in Gegenwart katalytischer Mengen an einer Lewis-Säure umgesetzt.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I hergestellt wird, wobei

$[\text{A}]^+$  für ein quaternäres Ammonium-Kation  $[\text{R}^{1'}\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}]^+$ , ein Phosphonium-Kation  $[\text{R}^{1'}\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}]^+$ , ein Sulfonium-Kation  $[\text{R}^{1'}\text{R}^1\text{R}^2\text{S}]^+$  oder ein heteroaromatisches Kation steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe



wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

$R^{1'}$  ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl;  
 $R$  Wasserstoff, ggf. sub. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl;

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  
 5  $CO-NR^cR^d$ ,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenyl,  
 Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere  
 Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  
 $C_1-C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  
 $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  
 10  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder  
 Benzyl stehen; oder

zwei der Reste  $R, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ , welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit  
 dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser  
 ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die  
 15 durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere  
 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder  $N-C_1-C_4$ -Alkyl  
 unterbrochen sein kann; oder

im Fall der Verbindungen I' stehen  $R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam für eine  $-CHR^a-CHR^b$ -Kette,  
 $-CHR^a-CH_2-CHR^b$ -Kette oder ggf. substituierten  $-C_6H_4-1,2$ -diyl-Rest, wobei  $R^a$   
 20 und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl stehen.

3. Verfahren nach den Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres  
 Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

$R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ -  
 25  $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenyl,  $C_2-C_{30}$ -Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7  
 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1  
 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1-C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  
 $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , und  
 wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl,  
 30 Cyclohexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl stehen; oder

zwei der Reste  $R^1, R^2, R^3$  gemeinsam mit dem Heteroatom, an welchem sie gebunden  
 sind einen Ring ausbilden, wobei dieser gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert  
 oder substituiert ist und wobei diese Kette durch ein oder mehrere Heteroatome  
 ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH oder  $N-C_1-C_4$ -Alkyl unterbrochen sein  
 35 kann;

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $OR^c$ ,  
 $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ ,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,

- C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder
- zwei der Reste R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind einen Ring aus, wobei dieser ungesättigt oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert ist und wobei die durch die betreffenden Reste gebildete Kette durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, N, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann; oder
- R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl steht;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen; oder
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam eine -CHR<sup>a</sup>-CHR<sup>b</sup>-Kette, -CHR<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>b</sup>-Kette oder ggf. substituierten -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2-diyl-Rest bilden, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl,

Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

5 vorzugsweise für  
Wasserstoff;

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 10 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, 15 Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triaccontyl;

$C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 20 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

25  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

30  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

35 Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;



Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen;

oder

zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> bilden gemeinsam mit dem Heteroatom, an das sie gebunden sind eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Kette, wobei n 4, 5, 6 oder 7 ist, und wobei diese Kette durch 1 bis maximal drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste substituiert sein kann und/oder durch O, S, NH oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl unterbrochen sein kann;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, OR<sup>c</sup>, COR<sup>c</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, und wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

Wasserstoff;

Halogen,

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacetyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

OR<sup>a</sup>, insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

COR<sup>a</sup>, insbesondere Formyl, oder Acetyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5; stehen; oder

zwei der Reste R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind ein 5- oder 6 gliedriges Ringsystem oder ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup> substituiert ist, wobei R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

vorzugsweise

5

10

zwei der Reste R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, welche benachbart sind, bilden gemeinsam mit dem Atom, an welchem sie gebunden sind ein 5- oder 6-gliedriges aromatisches Ringsystem, welches unsubstituiert ist, oder durch 1 bis 4 Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>a</sup>, SR<sup>a</sup>, NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, COOR<sup>a</sup>, CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder COR<sup>a</sup> substituiert ist, wobei R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

15

20

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO-NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wobei R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl steht;

vorzugsweise für  
Wasserstoff;

25

30

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

35

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl,

3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;

5  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

10  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

15  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei

20  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

25  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen;

$R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander für ein  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkinyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3

30 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

35 vorzugsweise für

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl,

- 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;
- $C_1-C_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ,  $C_{10}F_{21}$  oder  $C_{12}F_{25}$ ;
- $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1-C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- $C_2-C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;
- $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;
- Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1-C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder
- $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen; oder

$R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-\text{CHR}^a-\text{CHR}^b$ -Kette,  $-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{CHR}^b$ -Kette oder einen  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl stehen;

5 Vorzugsweise für  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$   
 oder  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -1,2-diyl-;

10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 7 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $\text{OR}^c$ ,  $\text{SR}^c$ ,  $\text{NR}^c\text{R}^d$ ,  $\text{COR}^c$ ,  $\text{COOR}^c$ ,  $\text{CO-NR}^c\text{R}^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

20 vorzugsweise für  
 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl  
 30 oder Triacontyl;

$\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, welches durch Phenyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

35  $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder 1, insbesondere  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ,  $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  oder  $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ ;  
 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, welches durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

5  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

$C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

$C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

10  $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$  mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

20  $C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

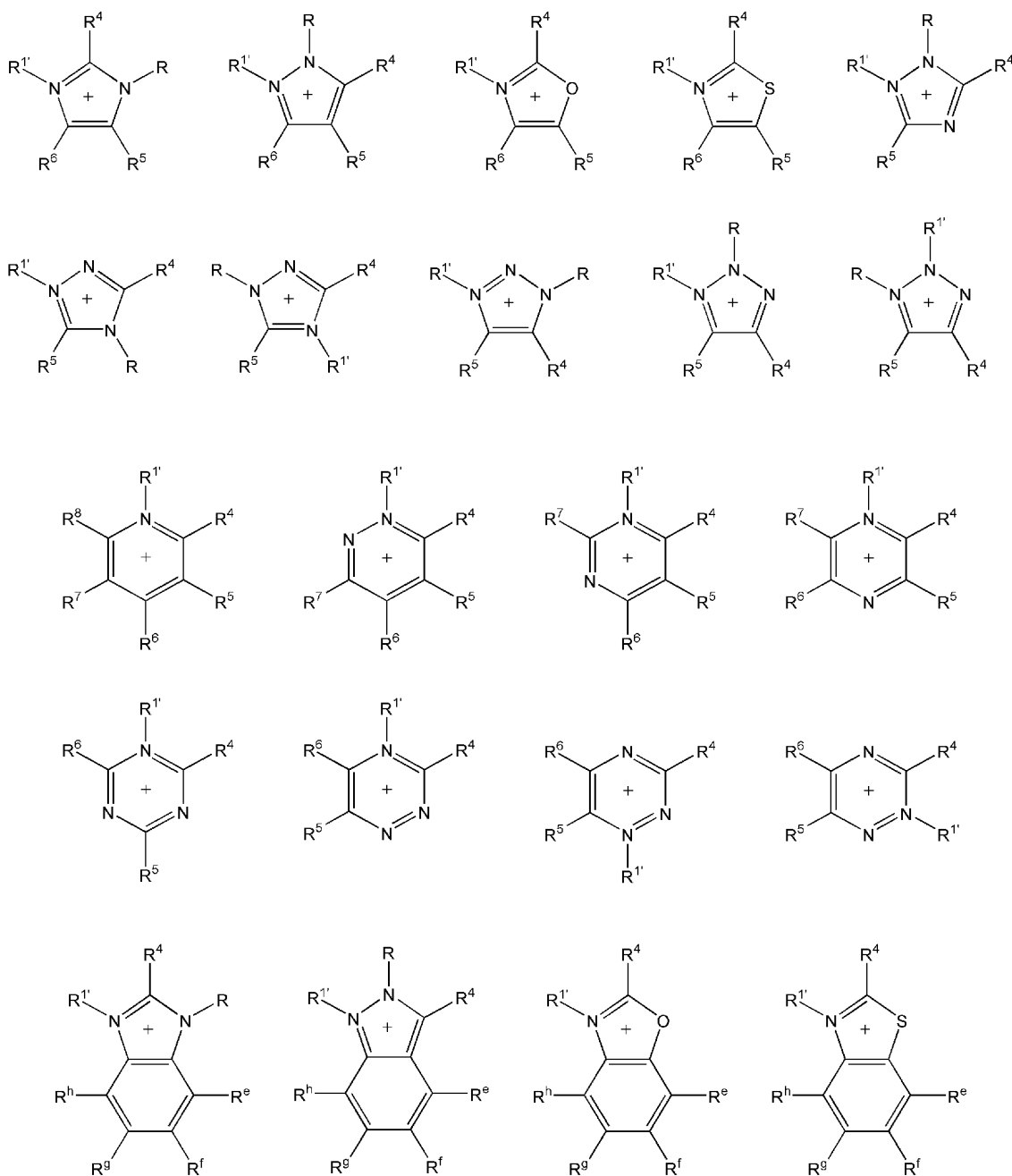
25  $R^{1'}$  und  $R^{2'}$  gemeinsam eine  $-CHR^a-CHR^b$ -Kette,  $-CHR^a-CH_2-CHR^b$ -Kette oder einen  $-C_6H_4$ -1,2-diyl-Rest bilden, wobei  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen;

vorzugsweise für

30  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$  oder  $-C_6H_4$ -1,2-diyl-;

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

$[A^+]$  ein heteroaromatisches Kation ist ausgewählt aus der Gruppe



5

10

wobei

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $OR^c$ ,  $COR^c$ ,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , und wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl stehen;

15

vorzugsweise für



Wasserstoff;

Halogen,

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1, insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

OR<sup>a</sup>, insbesondere Methoxy, Ethoxy; oder

COR<sup>a</sup>, insbesondere Formyl, oder Acetyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl,;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl

(2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

$C_6F_{(5-a)}H_a$  mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen;

$R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ ,  $R^h$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl-, Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$  oder  $COR^c$  substituiert ist, wobei  $R^c$ ,  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl stehen;

vorzugsweise für

Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;

$R$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkenyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei die 6 letztgenannten Reste ein oder mehrere Halogenreste tragen können und/oder 1 bis 3 Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Halogen,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wobei  $R^c$  und  $R^d$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl oder Benzyl steht.

vorzugsweise für

$C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacontyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches durch Phenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl substituiert ist, insbesondere Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl oder 3-Cyclohexylpropyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ , insbesondere CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, insbesondere 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl oder 4-Methyl-1-cyclohexyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, insbesondere 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl oder trans-2-Butenyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, insbesondere 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl oder 2,5-Cyclohexadienyl;

C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  und  $b = 0$  oder  $1$ ;

Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl;

Aryl oder Heteroaryl mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Phenyl-Reste substituiert sind, insbesondere 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl oder 4-Phenyl-phenyl; oder

C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit  $0 \leq a \leq 5$ ; stehen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein quaternäres Carbonat der Formel I dargestellt wird, wobei

[A<sup>+</sup>] ein quaternäres Ammonium-Kation [R<sup>1</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N]<sup>+</sup> oder ein Phosphonium-Kation [R<sup>1</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P]<sup>+</sup> ist.

- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lewis-Säure, welche mindestens ein Element aus der 1. bis 13. Gruppe des Periodensystems oder der Gruppe der Lanthaniden (Atomnummer 57 bis 71) enthält, eingesetzt wird, vorzugsweise eine Lewis-Säure welche mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, Cer, Lanthan, Neodym, Samarium, Gadolinium,  
10 Erbium und Lutetium, insbesondere aus der Gruppe aus Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer, Titan und Aluminium enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewis-Säure mindestens ein Oxid, Carbonat, Halogenid oder Silikat von Lithium, Kupfer, Silber, Samarium, Cer,  
15 Titan oder Aluminium oder Gemische hiervon, oder ein Zeolith eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure in 0,001 mol% bis 90 mol%, bevorzugt 0,1 mol% bis 10 mol%, besonders bevorzugt 0,5 mol% bis 5 mol% bezogen auf das Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der  
20 Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel III in 0,5 bis 10 Molequivalenten, bevorzugt 1,0 bis 5,0  
25 Molequivalenten, besonders bevorzugt 1,1 bis 2,0 Molequivalenten, bezogen auf das Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId, eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die  
30 Reaktion bei einer Temperatur von 30°C bis 350°C, bevorzugt 50°C bis 150°C, besonders bevorzugt 80°C bis 120°C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit im Bereich von 0,1 Stunden bis 14 Tagen, bevorzugt 0,5 Stunden bis 5  
35 Tagen, besonders bevorzugt 1 Stunde bis 24 Stunden, liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels, vorzugsweise einem Aluminiumhydrid, einem Borhydrid oder in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator ausgewählt aus der Gruppe der Platinmetalle; insbesondere  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  oder  $\text{H}_2$  in Gegenwart eines Katalysator der Platingruppe, wie Pt, Pd, Rh, Ru oder Ir, durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Luft- oder Wasserdampfatosphäre oder unter Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoff oder Argon durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Substanz durchgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise einem Alkohol, Ether, Dialkylformamid, Keton, Sulfoxid, Nitril oder einem Gemisch hiervon, insbesondere einem Alkohol, besonders vorzugsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol oder Phenol oder einem Gemisch hiervon, durchgeführt wird, wobei der Anteil an Lösungsmittel bei 1 bis 90%, bevorzugt bei 10 bis 50%, vorzugsweise bei 20 bis 30%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel jener Alkohol eingesetzt wird, welcher zumindest zu einem der Reste des Alkyl- und/oder Arylcarbonats der Formel III korrespondiert.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch gerührt, geschüttelt oder anderweitig durchmischt wird.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl-

und/oder Arylcarbonat der Formel III durch Umsetzung von CO<sub>2</sub>, CO oder CO/O<sub>2</sub> oder Gemischen hiervon mit einem Alkohol R<sup>1</sup>'OH oder R<sup>2</sup>'OH bzw. einem Gemisch hiervon, in Gegenwart einer Lewissäure, bei einem Druck von 1 bis 300 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar, erhalten wird.

5

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel III in situ erzeugt wird.

10

26. Verfahren zur Darstellung von quaternären Carbonaten, der Formel I, wie in den Ansprüchen 1 bis 9 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, das Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId, mit einem Alkohol R<sup>1</sup>'OH oder R<sup>2</sup>'OH bzw. einem Gemisch hiervon und CO<sub>2</sub>, CO/O<sub>2</sub> oder CO in Kombination mit einem Oxidationsmittel, oder Gemischen hiervon, in Gegenwart mindestens einer Lewissäure bei 1 bis 300 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bis 50 bar, umsetzt.

15

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewissäure in 0,001 mol% bis 90 mol%, bevorzugt 0,1 mol% bis 10 mol%, besonders bevorzugt 0,5 mol% bis 5 mol%, bezogen auf das Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder den Heteroaromaten der Formel IId eingesetzt wird.

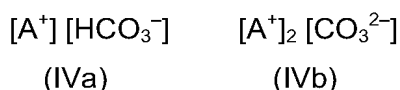
20

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol R<sup>1</sup>'OH oder R<sup>2</sup>'OH, bzw. ein Gemisch hiervon in 0,5 bis 20 Molequivalenten, bevorzugt 1,0 bis 5 Molequivalenten, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 Molequivalenten, bezogen auf das Amin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder dem Heteroaromaten der Formel IId, eingesetzt wird.

25

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Erzeugung des Alkyl-und/oder Arylcarbonats der Formel III benötigte Kohlendioxid durch die Umsetzung eines quaternären Carbonats der Formel I und/oder einer quaternären Verbindung der Formel IVa und/oder IVb

30



35

wobei

[A<sup>+</sup>] die in den Ansprüchen 1 bis 27 genannte Bedeutung hat,

mit einer Brønsted-Säure HZ generiert wird.

- 5 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Erzeugung des Alkyl-und/oder Arylcarbonats der Formel III benötigte Alkohol R<sup>2</sup>OH durch die Umsetzung eines quaternären Carbonats der Formel I mit einer Brønsted-Säure HZ generiert wird.
- 10 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewissäure zur Alkylierung oder Arylierung des Amins R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N der Formel IIa, Phosphins R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>P der Formel IIb, Sulfids R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S der Formel IIc oder des Heteroaromaten der Formel IId mit dem Alkyl- und/oder Arylcarbonat der Formel III identisch mit der Lewissäure zur in situ Erzeugung des Alkyl- und/oder Arylcarbonats der
- 15 Formel III ist.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in flüssiger Phase oder in Gasphase abläuft.
- 20 33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch Destillation, Vakuumdestillation, Dünnschichtverdampfung, Kurzwegverdampfung, Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Osmose, Pervaporation, Strippen mit Gas oder Wasserdampf, Ausfrieren, Gefriertrocknung, chemische oder physikalische Adsorption oder andere
- 25 geeignete Verfahren erfolgt.
34. Verfahren zur Herstellung einer Verbindungen der Formel V,
- [A<sup>+</sup>]<sub>n</sub> [Z<sup>n-</sup>] (V)
- 30 wobei
- [A<sup>+</sup>] die in den Ansprüchen 1 bis 33 genannte Bedeutung hat, und
- [Z<sup>n-</sup>] für ein ein-, zwei- drei- oder vierwertiges Anion;
- steht;
- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man quaternäres Carbonat der Formel I nach einem der Verfahren 1 bis 33 herstellt und das so erhaltene Carbonat der Formel I mit einer Brønsted-Säure [H<sup>+</sup>]<sub>n</sub>[Z<sup>n-</sup>], dessen Anhydrid oder einem Salz [Kation<sup>m+</sup>]<sub>n</sub>[Z<sup>n-</sup>]<sub>m</sub> umsetzt.

35. Quaternäre Carbonate, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 33.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/060674

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C07D233/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 291 074 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO [JP]) 17 November 1988 (1988-11-17)	35
A	page 3, lines 31-45; examples 1-20	1-34
X	ZHI-BIN ZHOU, MASAYUKI TAKEDA, MAKOTO UE: "New hydrophobic ionic liquids based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 125, 2004, pages 471-476, XP002473943	35
A	Schema 1 the whole document	1-34
X	US 5 854 360 A (MATSUNAGA SHUNJI [JP] ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29)	35
A	Preparation example 3 column 4, lines 44-48	1-34
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 März 2008

Date of mailing of the international search report

10/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rudolf, Manfred

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/060674

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 36 477 A1 (BASF AG [DE]) 17 February 2000 (2000-02-17) page 2, lines 32-54 -----	1-34
A	DE 199 19 494 A1 (CELANESE CHEM EUROPE GMBH [DE]) 2 November 2000 (2000-11-02) page 7, lines 34-49 -----	1-34
A	US 5 856 513 A (UE MAKOTO [JP] ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) examples 1-6 -----	1-34
A	EP 0 668 271 A (BASF AG [DE]) 23 August 1995 (1995-08-23) page 5, line 29 - page 6, line 35 -----	1-35
A	WO 2005/021484 A (KALB ROLAND [AT]; WESNER WOLFGANG [AT]; HERMANN ROBERT [AT]; KOTSCHAN) 10 March 2005 (2005-03-10) sentences 6-29; figures 2,4,5 page 13, line 18 - page 14, line 24 -----	1-34
A	SIMA T ET AL: "The syntheses of carbamates from reactions of primary and secondary aliphatic amines with dimethyl carbonate in ionic liquids" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 43, no. 45, 4 November 2002 (2002-11-04), pages 8145-8147, XP004387209 ISSN: 0040-4039 table 1 -----	1-34

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060674

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0291074	A	17-11-1988	DE	3868138 D1	12-03-1992
			US	4892944 A	09-01-1990
US 5854360	A	29-12-1998	CA	2179644 A1	02-05-1996
			DE	69532410 D1	12-02-2004
			DE	69532410 T2	02-12-2004
			EP	0741154 A1	06-11-1996
			WO	9612748 A1	02-05-1996
DE 19836477	A1	17-02-2000	EP	0985668 A1	15-03-2000
			US	6175019 B1	16-01-2001
DE 19919494	A1	02-11-2000	AT	223919 T	15-09-2002
			WO	0066597 A1	09-11-2000
			EP	1177199 A1	06-02-2002
			US	2002161261 A1	31-10-2002
			ZA	200107166 A	29-11-2002
US 5856513	A	05-01-1999	JP	3019776 B2	13-03-2000
			JP	10017554 A	20-01-1998
EP 0668271	A	23-08-1995	CA	2139376 A1	18-08-1995
			DE	4405055 A1	24-08-1995
			JP	8053526 A	27-02-1996
			US	5489663 A	06-02-1996
WO 2005021484	A	10-03-2005	EP	1658262 A2	24-05-2006

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/060674

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07D233/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 291 074 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO [JP]) 17. November 1988 (1988-11-17)	35
A	Seite 3, Zeilen 31-45; Beispiele 1-20	1-34
X	ZHI-BIN ZHOU, MASAYUKI TAKEDA, MAKOTO UE: "New hydrophobic ionic liquids based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, Bd. 125, 2004, Seiten 471-476, XP002473943	35
A	Schema 1 das ganze Dokument	1-34
X	US 5 854 360 A (MATSUNAGA SHUNJI [JP] ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29)	35
A	Preparation example 3 Spalte 4, Zeilen 44-48	1-34
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/04/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rudolf, Manfred

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/060674

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 36 477 A1 (BASF AG [DE]) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Seite 2, Zeilen 32-54 -----	1-34
A	DE 199 19 494 A1 (CELANESE CHEM EUROPE GMBH [DE]) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 7, Zeilen 34-49 -----	1-34
A	US 5 856 513 A (UE MAKOTO [JP] ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) Beispiele 1-6 -----	1-34
A	EP 0 668 271 A (BASF AG [DE]) 23. August 1995 (1995-08-23) Seite 5, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 35 -----	1-35
A	WO 2005/021484 A (KALB ROLAND [AT]; WESNER WOLFGANG [AT]; HERMANN ROBERT [AT]; KOTSCHAN) 10. März 2005 (2005-03-10) Sätze 6-29; Abbildungen 2,4,5 Seite 13, Zeile 18 - Seite 14, Zeile 24 -----	1-34
A	SIMA T ET AL: "The syntheses of carbamates from reactions of primary and secondary aliphatic amines with dimethyl carbonate in ionic liquids" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 43, Nr. 45, 4. November 2002 (2002-11-04), Seiten 8145-8147, XP004387209 ISSN: 0040-4039 Tabelle 1 -----	1-34

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/060674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0291074	A	17-11-1988	DE	3868138 D1	12-03-1992
			US	4892944 A	09-01-1990
US 5854360	A	29-12-1998	CA	2179644 A1	02-05-1996
			DE	69532410 D1	12-02-2004
			DE	69532410 T2	02-12-2004
			EP	0741154 A1	06-11-1996
			WO	9612748 A1	02-05-1996
DE 19836477	A1	17-02-2000	EP	0985668 A1	15-03-2000
			US	6175019 B1	16-01-2001
DE 19919494	A1	02-11-2000	AT	223919 T	15-09-2002
			WO	0066597 A1	09-11-2000
			EP	1177199 A1	06-02-2002
			US	2002161261 A1	31-10-2002
			ZA	200107166 A	29-11-2002
US 5856513	A	05-01-1999	JP	3019776 B2	13-03-2000
			JP	10017554 A	20-01-1998
EP 0668271	A	23-08-1995	CA	2139376 A1	18-08-1995
			DE	4405055 A1	24-08-1995
			JP	8053526 A	27-02-1996
			US	5489663 A	06-02-1996
WO 2005021484	A	10-03-2005	EP	1658262 A2	24-05-2006

### 3.4.5 Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS®): thermodynamic analysis

Roland S. Kalb,\* Elena N. Stepurko, Vladimir N. Emel'yanenko and Sergey P. Verevkin;  
*Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2016, **18**, 31904

(DOI: 10.1039/c6cp06594e; reproduced with permission from the PCCP Owner Societies.)

R. Kalb invented the CBILS®-process and developed it up to a technical and commercialized scale; all experimental screening data and most of the concepts used in this paper are based on his work. He performed all of the practical experimental work, main parts of the quantum-chemical calculations and evaluated and interpreted the results. He wrote most of the manuscript as well. His overall contribution is about 80%.





## PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2016, **18**, 31904

## Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS<sup>®</sup>): thermodynamic analysis†

Roland S. Kalb,<sup>\*a</sup> Elena N. Stepurko,<sup>b</sup> Vladimir N. Emel'yanenko<sup>bc</sup> and  
Sergey P. Verevkin<sup>bd</sup>

Within the last decade the Carbonate Based Ionic liquid Synthesis (CBILS<sup>®</sup>) has developed towards a widely applicable, greener and halogen free process for the industrial production of ionic liquids. A large number of diverse starting materials have been screened experimentally, to explore the structural limits of the core reaction step, which is the quaternization of nitrogen, phosphor or sulfur based nucleophiles with carbonic acid dialkyl or diaryl esters to the corresponding quaternary alkyl- or arylcarbonates. In order to overcome the large experimental effort of empirical screening, a practical method based on quantum-chemical calculation has been developed for an assessment of feasibility of chemical reactions. This method has been successfully tested with 16 typical CBILS<sup>®</sup> reactions by calculation of their thermodynamic functions. Thermodynamic equilibrium constants as a measure for the practical yield of the CBILS<sup>®</sup> reactions at 298 K and 393 K have been determined for both the gaseous state and the liquid state. The method has been evaluated by comparison of the theoretical results with experimental data and it can be considered as the powerful tool to reduce "trial and failure" for the industrial application of the CBILS<sup>®</sup> process.

Received 26th September 2016,  
Accepted 21st October 2016

DOI: 10.1039/c6cp06594e

www.rsc.org/pccp

### 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are neoteric materials with a scope of remarkable physicochemical properties like high thermal stability, non-flammability, high electrical conductivity, low compressibility, nano-structural organization<sup>1</sup> and negligible vapor pressure even at elevated temperatures.<sup>2</sup> These attractive properties have been utilized in diverse practical applications (ionic compressors, thermo-fluids, sensors, storage of gases, electrolytes, production of chemicals, functional materials, *etc.*).<sup>3</sup> It is clear now that the application of ionic liquids sooner or later will develop up to a high volume magnitude, with a consumption of some 10 000 tons a year or even much more. To serve such an industrial market with high and consistent quality and cost effective and compliant ionic liquid operating formulations, there is a need to develop new synthetic strategies; they should preferably cover a broad field of ionic liquid structures and overcome the major drawbacks of current technical ionic liquid synthesis. A large number of diverse synthetic reactions are known in the literature to synthesize

ionic liquids.<sup>4</sup> However, particular drawbacks inherent to conventional, industrial ionic liquid production methods are: the use of hazardous and corrosive, halide containing starting materials, the use of dry solvents and other auxiliary chemicals, the generation of at least one molar equivalent of waste and limited turnover numbers due to the position of the chemical equilibria.<sup>5</sup>

The synthetic approach of quaternizing nitrogen or phosphor nucleophiles using non-hazardous and halogen free dialkylesters of carbonic acid and treatment of the formed quaternary alkyl carbonates with Brønsted acid conjugated to the desired anion – the so-called Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS<sup>®</sup>), which is a registered trademark of proionic GmbH – is a powerful alternative,<sup>5</sup> overcoming the drawbacks of the conventional routes; that's why CBILS<sup>®</sup> has the potential to become a key technology for the industrial ionic liquid synthesis. This approach is already commercialized in the multi-ton scale for a number of important products, but is still under development for other products, because of the undesired formation of significant amounts of by- and degradation products, which are not easy to be removed economically in the industrial scale. However, the most attractive features of the CBILS<sup>®</sup> process exceeding conventional methods are the prevention of toxic and carcinogenic chemicals, the complete absence of halogen based chemistry, eliminating corrosive halides in the final product and above all the avoidance of any waste (in contrast to at least one molar equivalent of waste for conventional methods).

<sup>a</sup> Proionic GmbH, A-8074 Grambach, Austria. E-mail: roland.kalb@proionic.com

<sup>b</sup> Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr Lorenz-Weg 1,  
18059 Rostock, Germany

<sup>c</sup> Department of Physical Chemistry, Kazan Federal University,  
Kremlevskaya Str. 18, 420008 Kazan, Russia

<sup>d</sup> Competence Centre CALOR, Faculty of Interdisciplinary Research,  
University of Rostock, Albert-Einstein Str. 25, 18059, Rostock, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp06594e

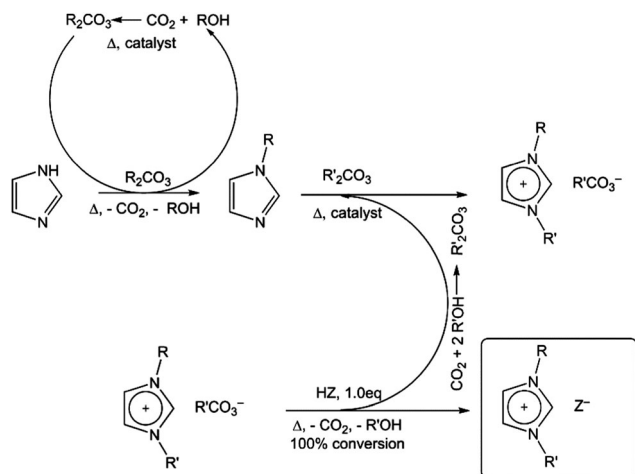


Fig. 1 General concept of the carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS<sup>®</sup>) route.

A general scheme of the CBILS<sup>®</sup> route is presented in Fig. 1. In short, the starting material (*e.g.* 1*H*-imidazole) is alkylated at elevated temperatures of 80 °C to 130 °C by a carbonic acid dialkylester  $R_2CO_3$  to form 1-alkylimidazole. The formed byproducts  $CO_2$  and the alcohol  $ROH$  can be recycled back to  $R_2CO_3$  upon the addition of a second molar equivalent of  $ROH$  by catalytic, liquid phase or gas phase reactions<sup>6</sup> Such type of alkylation is known as a greener alternative to classical alkylation reactions using toxic or carcinogenic reagents, and keeps the whole CBILS<sup>®</sup>-route free of corrosive halogen right from the start.

The 1-alkylimidazole is reacted under an inert gas atmosphere with the carbonic acid dialkylester  $R'_2CO_3$  in the corresponding alcohol  $R'OH$  as solvent at typical temperatures of 373 K to 423 K in an autoclave reactor under the optional use of a Lewis-acid catalyst in a first reaction step, to form the desired key-intermediate 1,3-dialkylimidazolium alkylcarbonate (cation module). Again this step is a greener, halogen free alternative to classical alkylation reactions.

To synthesize the final ionic liquid containing the desired anion  $Z^-$ , 1,3-dialkylimidazolium alkylcarbonate is now reacted with a Brønsted acid  $HZ$  (anion module) conjugated to the anion  $Z^-$ , which hydrolyses the alkylcarbonate anion under the

evolution of  $CO_2$  gas and an alcohol  $R'OH$ . The formed  $CO_2$  shifts even a disfavored thermodynamic equilibrium to right up to the quantitative completion of the reaction and 100% conversion, which works for any Brønsted acid  $HZ$  with a  $pK_a$  smaller than 9. This reaction usually is very fast and performs like titration, which is mandatory to hit the stoichiometric end point accurately. After this the desired ionic liquid can be obtained by the removal of the formed alcohol  $R'OH$ . Again the formed byproducts  $CO_2$  and the alcohol  $R'OH$  can be recycled back to the carbonic acid dialkylester  $R'_2CO_3$  upon the addition of a second molar equivalent of  $R'OH$  by catalytic, liquid phase or gas phase reactions.<sup>6</sup> The complete reaction sequence is free of waste from a theoretical point of view and virtually free of waste in reality. By combination of diverse cation modules and anion modules a large number of high quality, halide free ionic liquids can be synthesized easily at the industrial scale, making the CBILS<sup>®</sup> process very flexible.

The CBILS<sup>®</sup> synthetic route was empirically screened<sup>7</sup> with a large number of diverse nucleophilic nitrogen-, phosphor- or sulfur-bases and a number of electrophiles other than dimethylcarbonate<sup>8</sup> in order to evaluate the feasible chemical structures and the limitations for the optimal yield of ionic liquids (general experimental screening-setup see the ESI†). Some preliminary results are presented graphically in Fig. 2. It has turned out that the CBILS<sup>®</sup> process is successful for almost any imidazolium, pyrrolidinium, piperidinium, morpholinium and phosphonium based ionic liquids; however this route has failed to produce pyridinium and pyrrolium based ionic liquids due to uncontrollable condensation reactions leading to black, tarry products and sulfonium-based ionic liquids, due to lack of reactivity.

Taking into account an almost countless number of possible nucleophilic bases which could be involved in the CBILS<sup>®</sup> process, it seems to be senseless to continue the “trial and error” procedure for the screening of the promising precursors.

That is why the development of a quantum-chemical based procedure for the thermodynamic analysis of the CBILS<sup>®</sup> synthetic route has been the focus of the current work, in order to compute equilibrium constants for ionic liquid synthesis reaction first in the ideal gas phase and after that to recalculate these equilibrium constants for the liquid phase, where they have the practical application. The latter step requires knowledge on

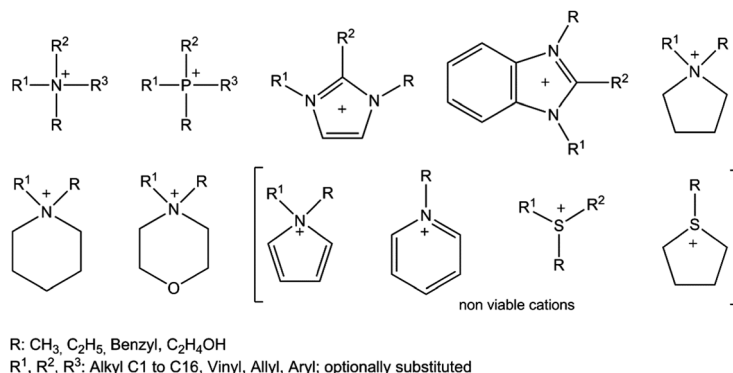


Fig. 2 Feasibility derived for some different CBILS<sup>®</sup> cations by empirical screening.

vapor pressures of the chemical reaction participants. The required vapor pressure data were taken from our previous work.<sup>9–13</sup> For three additional promising electrophiles, namely vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate and methyl phenyl carbonate, temperature dependence of vapor pressures has been measured by using the transpiration method. These measurements have been required in order to assess the feasibility of the ionic liquid synthesis reactions based on these species.

## 2. Experimental details and calculations

The samples of vinylene carbonate, 4-vinyl-ethylene carbonate, and methyl phenyl carbonate having a mass-fraction purity of 97–99% were additionally purified by repeated distillation under vacuum. Gas chromatography (GC) showed no discernible amounts of impurities in carbonate samples after purification.

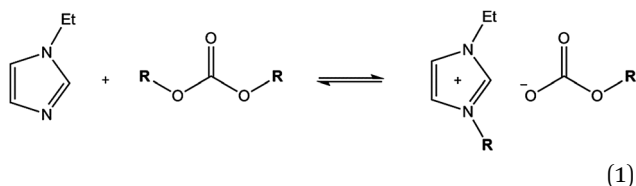
Temperature dependence of the absolute vapour pressures of carbonates were determined using the method of transpiration<sup>14–17</sup> in a saturated nitrogen stream (see details in the ESI†). In order to prevent polymerization of vinylene carbonate and 4-vinyl ethylene carbonate under experimental transpiration conditions, samples were stabilized after distillation with 0.5 mass% of 3,5-di-*tert*-butylcatechol. Additionally, surfaces of all glass pieces of the experimental setup have been deactivated by rinsing with a dilute solution of 3,5-di-*tert*-butylcatechol in acetone. Experimental absolute vapor pressures measured using the transpiration method, as well as values of vaporization enthalpy  $\Delta_i^g H_m^\circ(T)$  and vaporization entropy  $\Delta_i^g S_m^\circ(T)$  are given in Table S1 (ESI†).

Quantum chemical calculations were performed using the Gaussian 09 series of programs.<sup>18</sup> We used the G3MP2 and G4 methods. Computational details were reported elsewhere.<sup>19</sup> The thermodynamic properties of pure compounds and thermodynamic functions of chemical reactions were evaluated using standard procedures of statistical thermodynamics.<sup>20</sup>

## 3. Results and discussion

### 3.1 Thermodynamic background

A general reaction relevant for the CBILS<sup>®</sup> process on the example of 1-ethyl imidazole can be expressed using eqn (1):



It is basic knowledge that chemical reactions usually occur under thermodynamic and (or) kinetic control.<sup>21–23</sup> Our previous “trial and error” results with the CBILS<sup>®</sup> process presented graphically in Fig. 2, preliminarily indicated the successful application for the imidazolium, pyrrolidinium, and phosphonium based ionic liquids but the obvious failure was observed with the pyridinium, pyrrolium and sulfonium-based ionic liquids and with

carbonic acid dialkylesters as electrophiles with saturated alkyl groups longer than ethyl. Is it possible to get insight into the feasibility of CBILS<sup>®</sup> with the help of thermodynamic calculations? Such a possibility could reduce the amount of experimental efforts as well as it will provide insight into the CBILS<sup>®</sup> process at the molecular level. The thermodynamic analysis of a chemical reaction is usually performed according to eqn (2):

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \times \Delta_r S_m^\circ = -RT \times \ln K_P, \quad (2)$$

where  $\Delta_r G_m^\circ$  is the change in the free energy of a chemical reaction;  $\Delta_r H_m^\circ$  is the reaction enthalpy, and  $\Delta_r S_m^\circ$  is the change in the entropy of a chemical reaction. This analysis provides not only a qualitative indication of the feasibility ( $\Delta_r G_m^\circ < 0$ ) but also the value of the gas-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_P$  at any temperature of interest  $T$ . As a rule, for  $K_P > 10$  the yield of a chemical reaction is practically close to 99%. Thermodynamic functions leading to the calculation of the  $K_P$ -value can be of an experimental origin or nowadays can be reliably estimated using the quantum-chemical methods.<sup>24,25</sup> In this work we used the G3MP2 and G4 methods to calculate the  $\Delta_r G_m^\circ$ -values for the CBILS<sup>®</sup> reactions and the  $K_P$ -values have been derived from eqn (2) (see Tables S2 and S3, ESI†).

In contrast to the common quantum-chemical calculations, the CBILS<sup>®</sup> process is usually performed in the liquid and not in the gaseous phase. That is why, the equilibrium constant,  $K_P$ , should be re-calculated to the liquid-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_X$  at any temperature of interest  $T$ . For example, for the CBILS<sup>®</sup> process relevant reaction (1) the thermodynamic constant  $K_X$  in the liquid phase can be calculated by eqn (3):

$$K_X = K_P \cdot \frac{P_{1-\text{Et-imidazole},0} \cdot P_{\text{di-R-carbonate},0}}{P_{\text{IL},0}}, \quad (3)$$

where  $P_{i,0}$  are the absolute vapor pressures of the pure reaction (1) participants, and  $x_i$  are mole fractions of reaction (1) participants. Absolute vapor pressures for 1-ethyl imidazole and some common alkyl-carbonates were available in the literature (see Table S4, ESI†). Temperature dependences of vapor pressures for vinylene carbonate, 4-vinyl-ethylene carbonate, and methyl phenyl carbonate have been measured in the present work.

### 3.2 Vapor pressures and thermodynamics of vaporization

Vapor pressures of methyl phenyl carbonate have been measured for the first time. Absolute vapor pressures of vinylene carbonate and 4-vinyl ethylene carbonate available in the literature are compared in Fig. S1 and S2 (ESI†). Our new experimental vapor pressures for both compounds are in significant disagreement with previous results. However, the absence of experimental details in both earlier papers<sup>26,27</sup> made it impossible to explain the disagreement observed. The thermodynamic function of vaporization derived from vapor pressure measurements (for details see the ESI†) is compiled in Table 1. It has been reasonable for the thermodynamic analysis of the CBILS<sup>®</sup> process to select at least two different temperatures: the reference temperature  $T = 298$  K as well as  $T = 393$  K. The latter temperature

Table 1 Experimental results from transpiration experiments for carbonates

Compound	Method <sup>a</sup>	T-Range, K	$\Delta_f^\circ H_m^\circ(T_{av})$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$C_{p,m}^\circ(-\Delta_f^\circ C_{p,m}^\circ)^b$ , J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f^\circ H_m^\circ(298\text{ K})$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$P_{298K}^d$ , Pa	$P_{393K}^d$ , Pa
Vinylene carbonate	S	308.2–348.2	41.6 ± 0.9 <sup>e</sup>	135.6(45.8)	42.9 ± 1.1	229	2700
	T	298.2–326.2	49.0 ± 0.2		<b>49.5 ± 0.3</b>		
4-Vinyl ethylene carbonate	E	373–433	72.1 ± 2.2 <sup>f</sup>	192.1(60.5)	78.4 ± 2.4	4.2	1500
	T	295.2–347.6	62.1 ± 0.3		<b>63.5 ± 0.4</b>		
Methyl phenyl carbonate	E	378.8–487.7	49.7 ± 0.2 <sup>g</sup>	254.0(76.6)	60.2 ± 0.7	14.5	5000
	T	283.5–353.2	62.5 ± 0.3		<b>63.8 ± 0.4</b>		

<sup>a</sup> Techniques: T = transpiration; S = static method; E = ebulliometry. <sup>b</sup> Values were calculated according to the procedures developed by Chickos *et al.*<sup>28,29</sup> (see details in the ESI). <sup>c</sup> Derived using the molar heat capacity differences  $\Delta_f^\circ C_{p,m}^\circ$  from column 5 (see details in ESI). Vapor pressure available in the literature were in the same way as our own results. Recommended for thermochemical calculations values are given in bold. <sup>d</sup> Calculated using vapor pressure temperature dependences (see Table S1, ESI). <sup>e</sup> From ref. 27. <sup>f</sup> From ref. 28. <sup>g</sup> From ref. 30.

represents a typical value applied in the industrial synthesis. Absolute vapor pressures of vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate, and methyl phenyl carbonate at both temperatures are listed in Table 1 and they can be now used for calculations of the liquid-phase thermodynamic equilibrium constant  $K_N$  in combination with the quantum-chemical results (Fig. 3).

### 3.3 Quantum chemical calculations for the CBILS<sup>®</sup> process

In order to understand reasons for the success or the failure of the CBILS<sup>®</sup> process, extended computational studies of thermodynamic functions of typical reactions (see Tables 2–4) have been performed in this work. These results could give hints whether these reactions occur under thermodynamic control or not. This study also contributes to our primary interest in applications of experimental and computational thermochemistry methods for providing the basic data required in the design of the chemical-process.<sup>21–25</sup>

In this work, we have applied the G3MP2 method for the optimization of structures of the free cation and the free anion, followed by optimization of the ion pair. Electronic energies at 0 K, molecular structures in the lowest energetic state, and all vibrational frequencies of each species have been obtained. Based on these quantum-chemical results the thermodynamic functions such as standard molar Gibbs energies, the standard molar enthalpies of formation, and the standard molar entropies of chemical reactions according to the CBILS<sup>®</sup> process have been calculated (see Table S2, ESI<sup>†</sup>). From the calculated  $\Delta_r G_m^\circ$ -values the chemical equilibrium constants  $K_p$  at 298 K and at 393 K in the ideal gaseous state have been calculated according to eqn (2) (see Table S3, ESI<sup>†</sup>). The temperature 393 K is practically relevant to the CBILS<sup>®</sup> process. Calculations at the reference temperature  $T = 298\text{ K}$  are practically irrelevant, but they provide a possibility to assess the trend of the equilibrium constant  $K_p$  temperature dependences. The theoretical gas-phase thermodynamic data

including chemical equilibrium constants  $K_p$  at 298 K and at 393 K are collected in Table S1 (ESI<sup>†</sup>). Using the  $K_p$ -values of the gas-phase reactions (2)–(16) calculated using the G3MP2 method and given in Table S1 (ESI<sup>†</sup>), the thermodynamic constants  $K_x$  in the liquid phase were calculated according to eqn (3) (see Tables 2–4) using vapor pressure of pure compounds listed in Table S4 (ESI<sup>†</sup>).

The results of the quantum-chemical calculations are referred to the gas phase. The standard molar reaction enthalpies  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  in the gas phase are related to reaction enthalpies,  $\Delta_r H_m^\circ(liq)$ , in the liquid state by the following equation:

$$\Delta_r H_m^\circ(liq) = \Delta_r H_m^\circ(g) - \sum_i \nu_i \Delta_i^\circ H_{m,i}^\circ, \quad (4)$$

where  $\Delta_i^\circ H_{m,i}^\circ$  are the molar enthalpies of vaporization of the pure compounds  $i$  at the reference temperature of 298 K. The latter values for the molecular compounds involved in reactions (R1)–(R16) are well established and they are usually available in the literature. Enthalpies of reactions  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  required for eqn (4) were calculated (see Tables S2 and S3, ESI<sup>†</sup>) directly from  $H_{298}$  enthalpies of the reaction participants using G3MP2. These theoretical gas-phase enthalpies of reactions  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  can be easily re-calculated to the practically important liquid phase reaction enthalpies  $\Delta_r H_m^\circ(liq)$  as it is demonstrated for the synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate from 1-ethylimidazole and dimethylcarbonate (reaction (R1)) in Section 3.4.1.

### 3.4 Analysis of thermodynamic functions and equilibrium constants of the CBILS<sup>®</sup> reactions: screening of substrates

**3.4.1 Linear and branched aliphatic alkyl carbonates.** The most prominent example of the CBILS<sup>®</sup> process is the formation of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate from 1-ethylimidazole and dimethylcarbonate (reaction (R1)). In the gas phase the

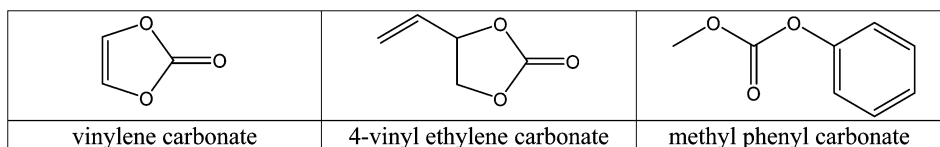
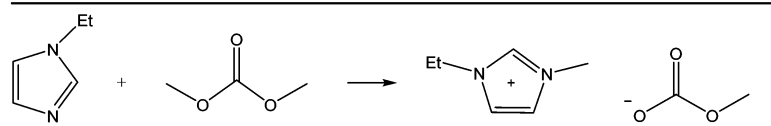
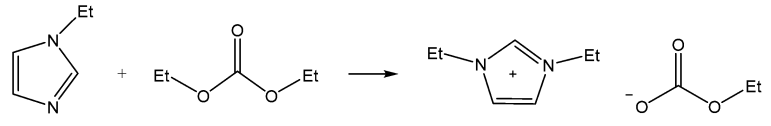
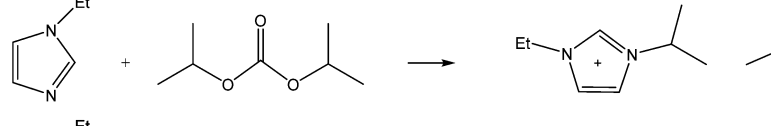

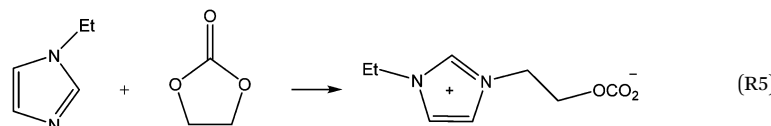
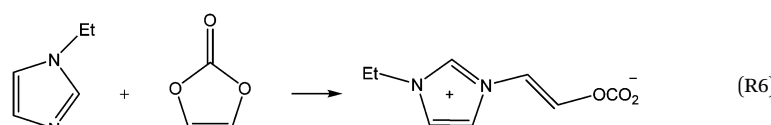
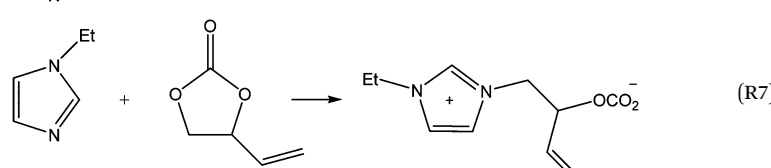
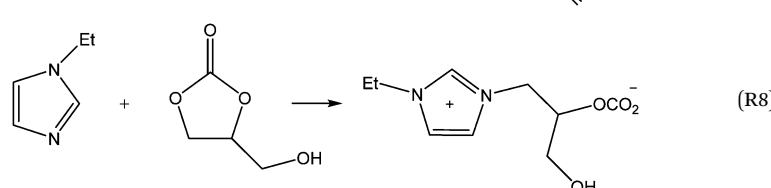


Fig. 3 Structures of carbonates studied in this work.

**Table 2** Equilibrium constants of the CBILS<sup>®</sup> reactions with aliphatic alkyl-carbonates

Reaction		$K_{x,298K}$	$K_{x,393K}$
	(R1)	$2 \times 10^7$	$6 \times 10^{10}$
	(R2)	$4 \times 10^5$	$6 \times 10^9$
	(R3)	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
	(R4)	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-2}$

**Table 3** Equilibrium constants of the CBILS<sup>®</sup> reactions with cyclic aliphatic alkyl-carbonates

Reaction		$K_{x,298K}$	$K_{x,393K}$
	(R5)	1.9	$2 \times 10^5$
	(R6)	$3 \times 10^7$	$3 \times 10^6$
	(R7)	$4 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-5}$
	(R8)	$8 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-6}$

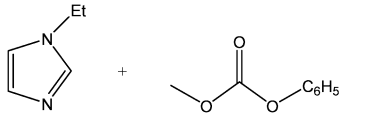
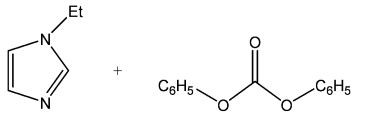
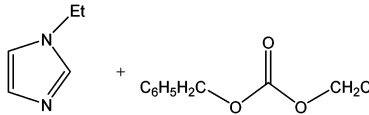
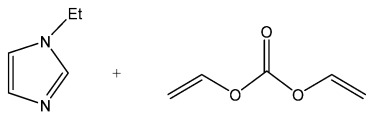
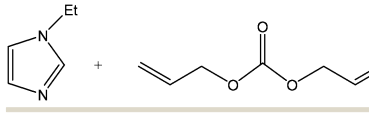
Gibbs energies ( $\Delta_r G_m^\circ(g) = 39.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r G_m^\circ(g) = 18.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 393 K) are large positive and the IL synthesis reaction is not favorable in the gas phase. Also the reaction enthalpies of the (R1) in the gas phase ( $\Delta_r H_m^\circ(g) = -1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r H_m^\circ(g) = 12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 393 K) are rather small, leading to the conclusion that the CBILS<sup>®</sup> reactions seem to be entropy driven in the gas phase ( $\Delta_r S_m^\circ(g) = -137.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r S_m^\circ(g) = 12.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  at 393 K). In contrast, this reaction in the liquid phase shows the value of the Gibbs

energy  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq}) = -40.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K and  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq}) = -61.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 393 K. The strong negative  $\Delta_r G_m^\circ(\text{liq})$ -values are evidence that the reaction in the liquid phase is completely product favorable and this conclusion is fully in accordance with the experimental observation.

In order to assess the liquid phase reaction enthalpy,  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq}) = -35.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K for (R1) according to eqn (4), we used enthalpies of vaporization of the reaction participants (see Table S2, ESI<sup>†</sup>). The large and negative reaction



**Table 4** Equilibrium constants of the CBILS<sup>®</sup> reactions with aromatic alkyl-carbonates and unsaturated aliphatic alkyl-carbonates

Reaction		$K_{x, 298K}$	$K_{x, 393K}$
	(R9)	$5 \times 10^4$	$3 \times 10^4$
	(R10)	$1 \times 10^5$	$4 \times 10^9$
	(R11)	$2 \times 10^3$	$3 \times 10^8$
	(R12)	$3 \times 10^5$	$6 \times 10^9$
	(R13)	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^{10}$

enthalpy is the evidence of strong exothermic reaction in agreement with the practical observation. Thus, typically for the exothermic processes the increasing temperature enhances the equilibrium constant and the appropriate yield of the desired ionic liquid.

The liquid phase thermodynamic equilibrium constants  $K_x = 2 \times 10^7$  at 298 K and  $K_x = 6 \times 10^{10}$  at 393 K have been calculated by eqn (3) with help of vapor pressures of reaction participants (see Table S4, ESI<sup>†</sup>). Such high equilibrium constants at ambient temperatures as well as at elevated temperatures can serve as evidence that the equilibrium of reaction (R1) is virtually shifted to the product formation and that the practical yield of ILs for this model reaction is completely stipulated by the kinetics of this process. Under real conditions used for the commercial production of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate, the reaction reaches a turnover of >99% under Lewis acid catalysis after 3 days at 140 °C and 16 bar pressure and after 1 hour at 463 K and 65 bar pressure; at room temperature the reaction is too slow.

It is important to trace the impact of the alkyl chain length and the chain branching of the alkyl-carbonates in order to extend the diversity of the prepared ionic liquids as well as to assess the feasibility of the CBILS<sup>®</sup> process for the branched species. For this purpose we performed the quantum-chemical calculations for reactions (R2) and (R4) where di-ethylcarbonate, di-iso-propylcarbonate, and di-*tert*-butylcarbonate were applied as the alkylating reagents. As can be seen from Table 2, the equilibrium constant for reaction (R2) (alkylation of ethyl-imidazole with di-ethylcarbonate) remains high, but of 1–2 orders lower in comparison to reaction (R1) with di-methylcarbonate. For reaction (R3) with di-iso-propylcarbonate, the thermodynamics still predicts the high equilibrium constant in spite of significant branching of the alkyl chains of alkylcarbonate. However, for reaction (R4) with di-*tert*-butylcarbonate, the thermodynamics is already unfavorable (and  $K_x = 1 \times 10^{-2}$  at 393 K, see Table 2). Thus, the CBILS<sup>®</sup>

reactions with the branched species are obviously not thermodynamically favorable.

**3.4.2 Cyclic aliphatic alkyl carbonates.** The cyclic aliphatic alkyl-carbonates like ethylene carbonate, vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate, and glycerol carbonate are very interesting initial species for the CBILS<sup>®</sup> process (see Table 3, reactions (R5)–(R8)). According to the thermodynamic analysis, reaction (R5) of 1-ethylimidazole with ethylene carbonate is significantly temperature dependent ( $K_x = 1.9$  at 298 K and  $K_x = 2 \times 10^5$  at 393 K). Subsequently, a good yield of the IL in this reaction can be expected only at elevated temperatures.

It has turned out that in contrast to the rather slow reaction rates of dimethylcarbonate and diethylcarbonate with 1-ethylimidazole, the cyclic carbonic acid esters (e.g. ethylene carbonate) readily react with nucleophiles (e.g. 1-ethylimidazole) at 393 K and produce a zwitterionic IL (see Table 3). It seems to be that the ring-strain of the cyclic carbonate is released in the course of the reaction and this additional energy is advantageous for the kinetics and thermodynamics of the CBILS<sup>®</sup> process. The same conclusion is also valid for the vinylene carbonate based reaction (R6). Surprisingly, the 4-vinyl ethylene carbonate and glycerol carbonate based reactions (R7) and (R8) are thermodynamically not favorable, may be due to the branching of the alkyl chain of the zwitterionic ionic liquids.

**3.4.3 Aromatic alkyl carbonates and unsaturated aliphatic alkyl-carbonates.** During the SN2-transition state of the quaternary carbonate formation (see Fig. 1) steric and electronic effects influence the rate of reaction. Positive and negative charges are formed and they have to be separated from each other. The latter process requires a certain amount of energy. Therefore the stabilization of the negative charge appearing at the anion is a crucial process and determines the quality of this leaving group. One possible way to stabilize this negative charge is delocalization

by aromatic and non-aromatic  $\pi$ -electron systems by using aromatic carbonates as precursors of the CBILS<sup>®</sup> process.

The results for reactions (9)–(11) having methylphenyl-, diphenyl- and dibenzylcarbonate as precursors show that these reactions are thermodynamically favorable with very high equilibrium constants even at 298 K (see Table 4). Surprisingly, reaction (9) between methylphenylcarbonate and 1-ethylimidazole is practically independent of temperature. At the same time the formation of 1-phenyl-3-ethylimidazolium phenylcarbonate and 1-benzyl-3-ethylimidazolium benzylcarbonate is significantly larger at elevated temperatures (see Table 4).

Preliminary experiments with aromatic carbonates have shown very good yields of appropriate ionic liquids at 393 K for the phenylation and benzylation reactions (9)–(11) in agreement with the quantum-chemical prognosis.

According to the quantum-chemical calculations, the corresponding vinylation (reaction (12)) and allylation (reaction (13)) of 1-ethylimidazole are thermodynamically favorable, but preliminary experiments have shown low reactivity of appropriate carbonates. Obviously the stabilization of the formed negative charge is not sufficient in a single double bond system and reactions (12) and (13) occur under kinetic control.

**3.4.4 Amines and alkyl-sulfides as precursors for the CBILS<sup>®</sup> reactions.** Alkyl-imidazoles are broadly used as precursors in ionic liquid synthesis reactions. However, these materials are quite expensive and a search for less expensive precursors for the CBILS<sup>®</sup> reactions could significantly extend the portfolio of the commercially available ionic liquids. In order to test the ability of the quantum-chemical calculations to predict yields of ionic liquids by using the CBILS<sup>®</sup> process we selected three typical reactions (14)–(16), where preliminary experimental studies have shown moderate to poor results. For example, for the formation of quaternary triethylmethylammonium methylcarbonate the precursors triethylamine and dimethylcarbonate were reacted at 393 K slower than expected for these rather small molecules and complete conversion of the starting materials took a few days. This experimental finding corroborates with the results from quantum-chemical calculations where only a moderate equilibrium constant  $K_x = 0.6$  (see Table 5) was estimated even at 393 K.

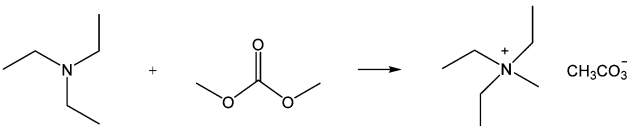
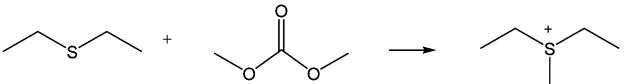
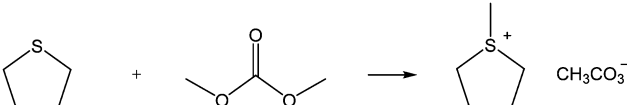
Surprisingly it was found that sulphur nucleophiles *e.g.* diethylsulfide in reaction with dimethylcarbonate (reaction (15)) are not reactive at all. This experimental result was quite unexpected, since sulfur compounds are known to be very good nucleophiles on the one hand, but maybe are too soft to react with the hard electrophile dimethylcarbonate according to the HSAB concept.<sup>31</sup> In any case, the calculated equilibrium constants for this reaction  $K_x$  are very low at a level of  $10^{-4}$  to  $10^{-6}$  (see Table 5) and consistent with this observation. The cyclic tetrahydrothiophene was expected to be more reactive due to ring strain and electronically activated and less shielded electron lone pairs at the sulfur atom. But even the ring strain as in tetrahydrothiophene (reaction (16)) does not change this unreactive behavior and it is supported with the extremely low equilibrium constants  $K_x$  at the level of  $10^{-6}$  to  $10^{-9}$  (see Table 5).

In summary, the results of the G3MP2 quantum-chemical computation for the reactions presented in Tables 2–5 are able to assess the overall yield of the ionic liquid in the CBILS<sup>®</sup> reactions. The computational procedure, which combines quantum-chemical and experimental methods, is a versatile and useful tool in the planning and explanation of reactions with quaternary methylcarbonate salts. A systematic application of this procedure for diverse pairs of precursors for the CBILS<sup>®</sup> process will help to reduce experimental efforts by screening of substrates as well as for the optimization of temperature management for the synthesis at the industrial scale.

### 3.5 Gas-phase enthalpies of formation of possible alkyl carbonates as precursors of CBILS<sup>®</sup> reactions

Chemical reactions of ionic liquid synthesis according to the CBILS<sup>®</sup> process are exothermic and careful heat management is essential for the safety of the industrial process and for the quality of the IL. In this context enthalpies of formation of alkyl carbonates used as possible precursors are of practical interest. They are required for the calculation of the reaction heat according to Hess's law. In this work we have calculated the gas-phase standard molar enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ(g)$ , of different carbonates with help of the two high-level quantum-chemical methods G3MP2 and G4. The G3MP2 method was

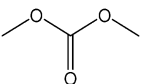
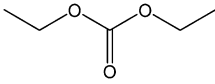
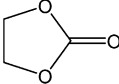
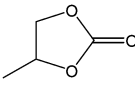
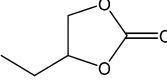
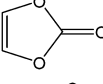
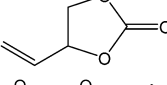
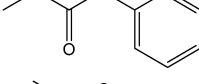
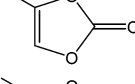
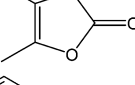
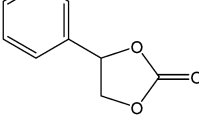
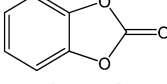
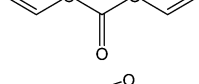
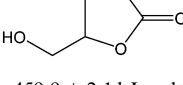
**Table 5** Equilibrium constants of the CBILS<sup>®</sup> reactions of amines and alkyl-sulfides with dimethyl-carbonate

Reaction		$K_{x,298K}$	$K_{x,393K}$
	(R14)	4.0	0.6
	(R15)	$9 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$
	(R16)	$1 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-6}$

successfully tested for alkyl carbonates in our previous work.<sup>11,12</sup> The latest G4 method from the G\*-family is comparably more time consuming but it was found to be more accurate with a mean absolute deviation of 3.5 kJ mol<sup>-1</sup> tested with 483 molecules of different structures and sizes in the G3/05 test set.<sup>32</sup> Demonstration of agreement between two independent theoretical methods as well as with available experimental results can provide strong

validation for both results and to establish thermochemical data of benchmark quality. Enthalpies  $H_{298}$  calculated by G3MP2 and G4 were converted to enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  using the conventional atomization reaction (*e.g.* for dimethyl carbonate):  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \rightarrow 3\text{C} + 6\text{H} + 3\text{O}$ . The results of quantum chemical calculations are given in Table 6. As can be seen from this table the results from the G3MP2 method are mostly within

**Table 6** Enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  of alkyl carbonate precursors calculated by the G3MP2 and G4 method (in kJ mol<sup>-1</sup>)

CAS	Carbonate		Exp.	G3MP2	G4
616-38-6	Di-methyl carbonate		$-570.7 \pm 0.6$	-569.5	-573.6
105-58-8	Di-ethyl carbonate		$-637.9 \pm 0.9$	-638.4	-640.6
96-49-1	Ethylene carbonate		$-510.7 \pm 0.9$	-508.4	-512.5
108-32-7	Propylene carbonate		$-553.9 \pm 0.8$	-552.3	-556.0
4437-85-8	Butylene carbonate		$-576.7 \pm 1.2$	-573.7	-578.3
872-36-6	Vinylene carbonate		$(-410.4 \pm 2.1)^a$	-395.8	-398.8
4427-96-7	4-Vinyl ethylene carbonate			-440.8	-445.0
13509-27-8	Methyl phenyl carbonate			—	-436.6
4427-89-8	4-Methyl-1,3-dioxol-2-one			-446.4	-448.8
37830-90-3	4,5-Dimethyl-1,3-dioxol-2-one			-495.1	-497.0
4427-92-3	4-Phenyl-1,3-dioxol-2-one			—	-417.4
2171-74-6	1,3-Benzodioxol-2-one			-373.2	-369.9
7570-02-7	Diethenyl carbonate			-379.5	-378.3
931-40-8	Glycerol carbonate			—	-703.3

<sup>a</sup> Calculated from the experimental value  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}, 298 \text{ K}) = -459.9 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  and the enthalpy of vaporization measured in this work (see Table 1).



$\pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  in agreement with those calculated using the G4 method. However, the G4 calculated enthalpies of formation are somewhat more close to the available experimental results taken from our previous work.<sup>11,12</sup> The only available from the literature<sup>26</sup> experimental result for vinylene carbonate is of  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  more negative than two theoretical consistent results from the G3MP2 and G4 methods. This experimental result should be considered as questionable. Gas-phase enthalpies of formation of carbonates recommended for practical application are given in Table 6 in bold. In our recent papers<sup>9–12</sup> we suggested a convenient group-contribution method for the estimation of vaporization enthalpies,  $\Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ , of diverse alkyl carbonates. In combination with the results on the gas-phase enthalpies of formation derived in this work, the liquid phase enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}, 298 \text{ K})$ , of alkyl carbonates interesting for the CBILS<sup>®</sup> process can be easily calculated as the difference between  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298 \text{ K})$  and  $\Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ .

## 4. Conclusion

The method developed in this work opens a new way to obtain the thermodynamic properties of ionic liquid synthesis reactions by combining experimental and quantum-chemical data. This procedure could be practically applied for the assessment of yields and reaction parameters of a large scope of reactions involved in the CBILS<sup>®</sup> process. With such a quantum-chemical tool in hand, the speed of further improvement in today's most sustainable industrial ionic liquid production process will be accelerated dramatically and the resulting increased applicability and higher efficiency may be the key to make the CBILS<sup>®</sup> process the globally leading ionic liquid production route in near future.

## Competing financial interests

The authors declared no competing financial interest.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the German Science Foundation (DFG) under the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature." This work has been partly supported by the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University and Russian Foundation for Basic Research No. 15-03-07475. E. S. gratefully acknowledges financial support from Research Training Group "New Methods for Sustainability in Catalysis and Technique" (DFG).

## References

- 1 T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1096.
- 2 M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831–834; J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3–12.
- 3 N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123–150.
- 4 P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, ISBN: 978-3527312399; J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508–3576.
- 5 R. S. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch and W. Staber, WO2005021484, EP1658262B1 and US8075803B2, 2005; R. S. Kalb, WO2008052860 and EP2079705B1, 2008; R. S. Kalb, WO2008052863 and EP2079707B1, 2008; R. S. Kalb, WO 2008052861, 2008.
- 6 T. Sakakura and K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312–1330.
- 7 R. S. Kalb, *CBILS<sup>®</sup> – 10 Years of Carbonate Based Ionic Liquids Synthesis*, 6th International Congress on Ionic Liquids COIL-6, June 16–20, 2015, Jeju, Korea.
- 8 A. A. G. Shaikh and S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976.
- 9 S. P. Verevkin, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner and A. Börner, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, **268**, 1–6.
- 10 S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, B. Schäffner and A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1136–1140.
- 11 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko and S. A. Kozlova, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10667–10673.
- 12 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner and A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1428–1432.
- 13 V. N. Emel'yanenko, S. V. Portnova, S. P. Verevkin, A. Skrzypczak and T. Schubert, *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, **43**, 1500–1505.
- 14 D. Kulikov, S. P. Verevkin and A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, **46**, 1593–1600.
- 15 S. P. Verevkin and V. N. Emel'yanenko, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, **266**, 64–75.
- 16 S. P. Verevkin, A. Yu. Sazonova, V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov and K. V. Zherikova, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60**, 89–103.
- 17 V. N. Emel'yanenko and S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.*, 2015, **85**, 111–119.
- 18 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

- 19 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, R. Notario, M. V. Roux, J. S. Chickos and J. F. Liebman, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3454–3459.
- 20 D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper's chemistry series, Harper & Row, New York, 1976.
- 21 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, J. Bayardon, W. Baumann, B. Schäffner and A. Börner, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **57**, 12–132.
- 22 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, S. A. Kozlova, I. Smirnova and W. Arlt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 9774–9780.
- 23 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, P. Goodrich and C. Hardacre, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 9809–9816.
- 24 S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, P. Goodrich and C. Hardacre, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11273–11282.
- 25 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, P. Goodrich and C. Hardacre, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12704–12710.
- 26 J. K. Choi and M. J. Joncich, *J. Chem. Eng. Data*, 1971, **16**, 87–90.
- 27 L. I. Bobyleva, G. V. Il'ina, S. I. Kryukov and A. S. Kesarev, *Zh. Prikl. Khim.*, 1996, **69**, 861–863.
- 28 J. S. Chickos and W. E. Acree Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002, **31**, 537–698.
- 29 J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse and J. F. Liebman, *Struct. Chem.*, 1993, **4**, 271–277.
- 30 I.-C. Hwang, S.-H. Shin, I.-Y. Jeong, Y.-H. Jeon and S.-J. Park, *Fluid Phase Equilib.*, 2013, **360**, 260–264.
- 31 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**(22), 3533–3539.
- 32 L. A. Curtiss, P. C. Redfern and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084108.

*Supporting Information*

*PCCP* Sept. 2016

**Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®): Thermodynamic Analysis**

**Roland S. Kalb,<sup>a,\*</sup> Elena N. Stepurko,<sup>b</sup> Vladimir N. Emel'yanenko,<sup>b,d</sup> Sergey P. Verevkin<sup>b,c</sup>**

<sup>a</sup> *Proionic GmbH, A-8074 Grambach, Austria*

<sup>b</sup> *Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany*

<sup>c</sup> *Competence Centre CALOR, Faculty of Interdisciplinary Research, University of Rostock, Albert-Einstein Str. 25, 18059, Rostock, Germany*

<sup>d</sup> *Department of Physical Chemistry, Kazan Federal University, Kremlevskaya str. 18, 420008 Kazan, Russia*

**Materials.** The samples of vinylene carbonate [CAS-number 872-36-6], 4-vinyl ethylene carbonate [CAS-number 4427-96-7] (purchased from Sigma-Aldrich), and methyl phenyl carbonate [CAS-number 13509-27-8] (purchased from Alfa Aesar) having a mass-fraction purity of 97-99% were purified by repeated distillation in vacuum. Gas chromatography (GC) showed no traceable amounts of impurities in carbonates after they were purified. The samples were analysed with a Hewlett Packard gas chromatograph 5890 Series II with a flame ionization detector and Hewlett Packard 3390A integrator. The dimensions of the capillary column HP-5 (stationary phase crosslinked 5% PH ME silicone) were the following: the column length, inside diameter, and film thickness were 25 m, 0.32 mm and 0.25 µm, respectively. The flow rate of a carrier gas (nitrogen) was 12.1 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. The starting point for the GC temperature program was 323 K with a heating rate of 0.167 K·s<sup>-1</sup> up until reaching 523 K temperature.

**Vapour Pressure Measurements of Carbonates.** Vapour pressures of carbonates were determined using the method of transpiration in a saturated nitrogen stream. About 0.5 g of the sample was mixed with small glass beads and placed in a thermostated U-shaped saturator. A well-defined nitrogen stream was passed through the saturator at a constant temperature (± 0.1 K), and the transported material was collected in a cold trap. The amount of condensed sample of each compound was determined by GC analysis using an external standard n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>. The absolute vapor pressure  $p_i$  at each temperature  $T_i$  was calculated from the amount of the product collected within a definite period. Assuming validity of the Dalton's law applied to the nitrogen stream saturated with the substance  $i$ , values of  $p_i$  were calculated with equation:

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_a / V \cdot M_i ; \quad V = V_{N_2} + V_i ; \quad (V_{N_2} \gg V_i) \quad (1)$$

where  $R = 8.314462 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $m_i$  is the mass of the transported compound,  $M_i$  is the molar mass of the compound, and  $V_i$  its volume contribution to the gaseous phase.  $V_{\text{N}_2}$  is the volume of the carrier gas and  $T_a$  is the temperature of the soap bubble meter used for measurement of the gas flow. The volume of the carrier gas  $V_{\text{N}_2}$  was determined from the flow rate and the time measurement. Experimental results are given in Table S1. It was established that the total uncertainty of the data for this experimental technique was within the range from 1 to 3 % with the main source of errors attributed to the reproducibility of GC measurements.

Temperature dependence of vapor pressures  $p_i$  measured for vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate, and methyl phenyl carbonate were fit with the following equation:

$$R \cdot \ln p_i = a + \frac{b}{T} + \Delta_1^g C_{p,m}^o \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (2),$$

where  $a$  and  $b$  are adjustable parameters and  $\Delta_1^g C_{p,m}^o$  is difference between isobaric molar heat capacities of the gas,  $C_{p,m}^o(\text{g})$ , and the liquid,  $C_{p,m}^o(\text{liq})$  given in Table 1 (see main text). Value  $T_0$  appearing in equation (2) is an arbitrarily chosen reference temperature (which has been chosen to be 298 K) and  $R$  is the molar gas constant.

Vaporization enthalpies at temperature  $T$  were derived from the temperature dependence of vapor pressures using equation (3):

$$\Delta_1^g H_m^o(T) = -b + \Delta_1^g C_{p,m}^o \cdot T \quad (3)$$

Vaporization entropies at temperature  $T$  were also derived from the temperature dependence of vapor pressures using equation (4):

$$\Delta_1^g S_m^o(T) = \Delta_1^g H_m^o / T + R \ln(p_i / p^o) \quad (4)$$

Experimental absolute vapor pressures measured by the transpiration method, coefficients  $a$  and  $b$  of equation (2), as well as values of  $\Delta_1^g H_m^o(T)$  and  $\Delta_1^g S_m^o(T)$  are given in Table S1. Procedure for calculation of the combined uncertainties of the vaporization enthalpy was described elsewhere.<sup>1</sup> It includes uncertainties from the transpiration experimental conditions, uncertainties in vapor pressure, and uncertainties in the temperature adjustment to  $T = 298 \text{ K}$ .

**Table S1.** Absolute Vapor Pressures  $p$ , Vaporization Enthalpies,  $\Delta_1^g H_m^o$ , and Vaporization Entropies,  $\Delta_1^g S_m^o$ , Obtained by the Transpiration Method.

$T/$ K <sup>a</sup>	$m/$ mg <sup>b</sup>	$V(N_2)^c /$ dm <sup>3</sup>	$T_a/$ K <sup>d</sup>	Flow/ dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	$p/$ Pa <sup>e</sup>	$u(p)/$ Pa <sup>f</sup>	$\Delta_1^g H_m^o /$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_1^g S_m^o /$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
vinylene carbonate: $\Delta_1^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = (49.5 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								
$\ln(p/p^o) = \frac{257.4}{R} - \frac{63244.9}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{45.8}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298.15}\right)$								
298.2	3.64	0.460	296.7	0.92	229.2	5.8	49.59	115.8
299.6	4.08	0.456	293.0	0.91	256.0	6.4	49.53	115.7
301.1	3.09	0.321	296.7	0.92	278.9	7.0	49.46	115.4
302.5	9.47	0.895	294.2	0.89	303.3	7.6	49.39	115.1
303.1	2.25	0.204	296.7	0.91	319.5	8.0	49.37	115.1
304.5	4.81	0.393	294.7	1.00	350.9	8.8	49.30	114.9
305.5	4.65	0.357	295.5	0.89	374.7	9.4	49.26	114.8
305.9	6.21	0.460	296.7	0.92	389.4	9.8	49.24	114.9
306.3	11.51	0.833	296.6	1.00	398.3	10.0	49.22	114.8
307.5	5.05	0.334	294.2	1.00	431.5	10.8	49.16	114.6
307.9	3.83	0.258	296.7	0.91	428.0	10.7	49.14	114.3
308.5	5.13	0.325	295.5	0.89	453.8	11.4	49.12	114.4
310.4	5.71	0.324	294.2	1.02	503.2	12.6	49.03	114.0
310.9	5.03	0.281	296.7	0.91	516.4	12.9	49.01	113.9
311.4	17.37	0.921	295.5	0.89	541.1	13.6	48.99	113.9
312.8	4.77	0.237	296.7	0.91	579.6	14.5	48.92	113.6
313.4	5.35	0.258	294.2	1.03	591.0	14.8	48.89	113.4
314.3	12.50	0.560	295.8	0.88	640.7	16.0	48.85	113.5
315.3	8.02	0.341	296.9	1.00	676.6	16.9	48.81	113.3
316.3	8.54	0.338	294.8	1.01	723.1	18.1	48.76	113.2
317.3	10.55	0.399	295.8	0.89	758.1	19.0	48.71	113.0
317.3	10.78	0.408	296.6	1.02	759.4	19.0	48.71	113.0
317.8	6.36	0.232	296.7	0.92	787.6	19.7	48.69	113.0
319.3	10.01	0.337	294.8	1.01	848.5	21.2	48.62	112.6
320.3	8.14	0.264	296.5	0.88	886.2	22.2	48.58	112.4
322.2	14.20	0.404	295.8	1.01	1006.4	25.2	48.49	112.3
322.9	16.45	0.449	295.2	2.25	1047.2	26.2	48.46	112.2
323.2	9.14	0.243	295.4	0.89	1076.1	26.9	48.44	112.2
323.4	10.36	0.270	296.8	1.01	1103.3	27.6	48.44	112.3
325.2	12.05	0.285	295.8	1.01	1209.6	30.3	48.35	112.0
326.2	8.43	0.190	295.3	0.88	1266.6	31.7	48.31	111.8
4-vinyl ethylene carbonate: $\Delta_1^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = (63.5 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								
$\ln(p/p^o) = \frac{285.3}{R} - \frac{81484.1}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{60.5}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298.15}\right)$								
295.2	2.03	13.76	293.9	3.11	3.2	0.1	63.63	129.5
298.2	1.76	9.06	294.7	5.78	4.2	0.1	63.45	129.0
303.0	2.12	7.02	292.7	5.54	6.4	0.2	63.15	128.2
308.0	0.55	1.29	296.3	3.08	9.3	0.3	62.85	126.9
308.0	1.89	4.26	294.9	3.20	9.5	0.3	62.85	127.1
310.9	2.03	3.63	293.4	2.98	12.0	0.3	62.68	126.5
312.9	1.95	2.99	295.0	5.37	14.0	0.4	62.56	126.2
315.9	1.85	2.23	297.0	1.29	18.0	0.5	62.38	125.8
317.9	2.94	3.13	296.5	3.08	20.3	0.5	62.25	125.2

322.8	2.05	1.49	297.4	5.27	29.8	0.8	61.96	124.5
327.8	2.14	1.10	296.3	1.30	41.9	1.1	61.66	123.4
330.7	1.82	0.783	295.3	2.94	50.1	1.3	61.48	122.8
332.7	1.70	0.651	295.8	1.30	56.4	1.4	61.36	122.3
335.2	1.91	0.617	295.4	1.09	66.7	1.7	61.21	121.8
335.2	2.66	0.825	296.3	1.05	69.7	1.8	61.21	122.2
337.7	1.93	0.545	295.2	1.36	76.1	1.9	61.06	121.1
339.2	2.07	0.505	295.8	1.08	88.4	2.2	60.97	121.3
342.6	1.81	0.371	294.0	1.39	104.8	2.6	60.76	120.3
345.1	2.44	0.409	296.1	1.07	128.5	3.2	60.60	120.3
347.6	4.61	0.652	294.1	3.13	151.5	3.8	60.46	120.0

methyl phenyl carbonate:  $\Delta_f^{\circ} H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (63.8 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln(p/p^{\circ}) = \frac{312.7}{R} - \frac{86644.8}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{76.6}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298.15}\right)$$

283.5	1.48	6.49	295.3	5.49	3.7	0.1	64.93	144.2
288.4	1.57	4.32	295.6	5.29	5.9	0.2	64.55	142.9
293.3	1.46	2.53	294.1	1.01	9.3	0.3	64.18	141.7
298.2	1.63	1.82	296.0	0.99	14.5	0.4	63.81	140.5
303.2	1.87	1.37	295.2	1.55	22.0	0.6	63.42	139.2
308.0	1.77	0.862	295.9	1.03	33.2	0.9	63.06	138.2
312.9	1.98	0.660	295.3	1.04	48.4	1.2	62.68	136.9
317.8	1.58	0.379	295.6	1.03	67.4	1.7	62.31	135.4
322.8	1.53	0.259	295.4	1.04	95.5	2.4	61.92	134.0
327.7	1.77	0.213	295.3	0.91	134.4	3.4	61.55	132.9
328.3	6.63	0.743	295.2	2.41	144.0	3.6	61.50	133.0
333.3	6.49	0.528	295.4	2.44	198.6	5.0	61.12	131.7
338.2	5.21	0.304	295.3	0.91	276.3	6.9	60.74	130.6
347.2	6.73	0.213	295.3	0.91	510.3	12.8	60.05	129.1
353.2	16.35	0.371	295.2	2.48	710.2	17.8	59.59	127.6

<sup>a</sup> Saturation temperature ( $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ). <sup>b</sup> Mass of transferred sample condensed at  $T = 243 \text{ K}$ . <sup>c</sup> Volume of nitrogen ( $u(V) = 0.005 \text{ dm}^3$ ) used to transfer  $m$  ( $u(m) = 0.0001 \text{ g}$ ) of the sample. <sup>d</sup>  $T_a$  is the temperature of the soap bubble meter used for measurement of the gas flow. <sup>e</sup> Vapor pressure at temperature  $T$  calculated from the  $m$  and the residual vapor pressure at  $T = 243 \text{ K}$  estimated by iteration. <sup>f</sup> Standard uncertainty in  $p$  calculated with  $u(p/\text{Pa}) = 0.005 + 0.025(p/\text{Pa})$  for  $p < 5 \text{ Pa}$  and  $u(p/\text{Pa}) = 0.025 + 0.025(p/\text{Pa})$  for  $p > 5$  to  $3000 \text{ Pa}$ .

**Table S2.** G3MP2 calculated thermodynamic functions,  $\Delta_r G_m^\circ$ ,  $\Delta_r H_m^\circ$  and  $\Delta_r S_m^\circ$  and thermodynamic equilibrium constants of the reactions (1-16) in the gas phase ( $K_P$ ) and in the liquid phase ( $K_x$ ) at 298 K

Reaction	$\Delta_r G_m^\circ$	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_r S_m^\circ$	$K_P$	$K_x$
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		
<i>R1</i>	39.8	-1.2	-137.6	$1 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^7$
<i>R2</i>	45.1	3.3	-140.1	$1 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^5$
<i>R3</i>	42.7	2.4	-134.9	$3 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^5$
<i>R4</i>	90.2	47.7	-142.9	$2 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-6}$
<i>R5</i>	61.4	11.3	-168.0	$2 \times 10^{-11}$	1.9
<i>R6</i>	29.3	6.3	-77.2	$7.3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^7$
<i>R7</i>	98.5	48.2	-169.0	$5.1 \times 10^{-18}$	$4 \times 10^{-7}$
<i>R8</i>	93.2	39.6	-179.9	$5.1 \times 10^{-17}$	$8 \times 10^{-9}$
<i>R9</i>	38.5	-9.3	-160.2	$1.8 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^4$
<i>R10</i>	22.4	-24.9	-158.4	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^5$
<i>R11</i>	25.9	-19.7	-152.9	$3 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^3$
<i>R12</i>	45.2	4.4	-136.8	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^5$
<i>R13</i>	35.6	-7.0	-143.1	$6 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^6$
<i>R14</i>	74.8	25.3	-166.1	$8 \times 10^{-14}$	$3.8 \times 10^3$
<i>R15</i>	106.9	65.7	-138.3	$2 \times 10^{-19}$	$8.7 \times 10^{-3}$
<i>R16</i>	114.9	71.4	-145.7	$7.1 \times 10^{-21}$	$9.6 \times 10^{-5}$

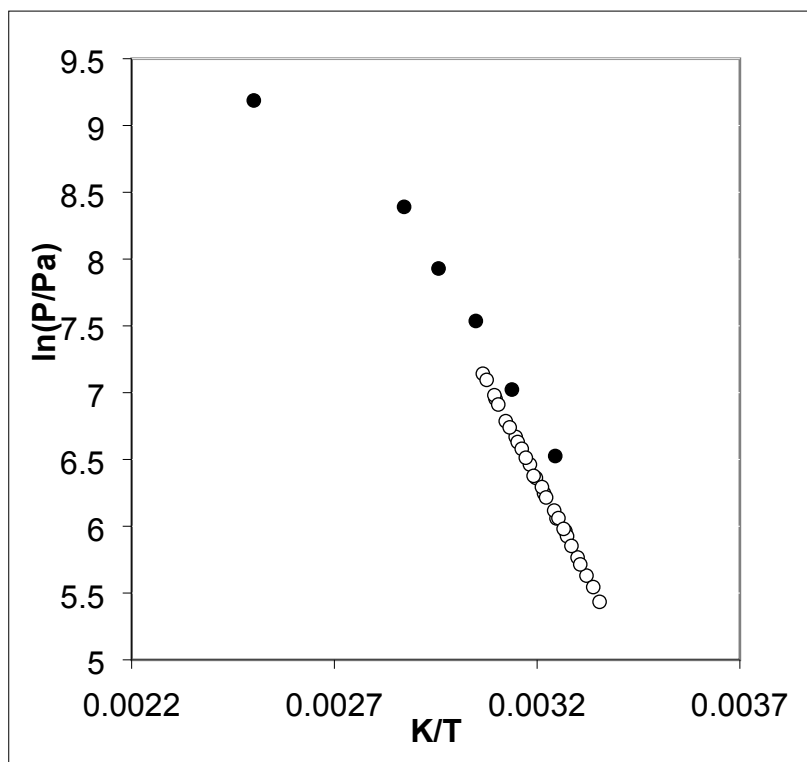
**Table S3.** G3MP2 calculated thermodynamic functions,  $\Delta_r G_m^\circ$ ,  $\Delta_r H_m^\circ$  and  $\Delta_r S_m^\circ$  and thermodynamic equilibrium constants of the reactions (1-16) in the gas phase ( $K_P$ ) and in the liquid phase ( $K_x$ ) at 393 K

Reaction	$\Delta_r G_m^\circ$	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_r S_m^\circ$	$K_P$	$K_x^a$
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		
<i>R1</i>	19.5	12.2	-16.1	$3 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{10}$
<i>R2</i>	23.7	16.7	-18.6	$7 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^9$
<i>R3</i>	55.3	3.9	-130.7	$4 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^5$
<i>R4</i>	103.6	49.0	-139.0	$2 \times 10^{-14}$	$1.2 \times 10^{-2}$
<i>R5</i>	43.1	24.8	-46.5	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^5$
<i>R6</i>	36.3	9.0	-69.3	$1.5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^6$
<i>R7</i>	114.4	49.2	-164.8	$6 \times 10^{-16}$	$6 \times 10^{-5}$
<i>R8</i>	110.1	40.7	-176.6	$2 \times 10^{-15}$	$5 \times 10^{-6}$
<i>R9</i>	53.5	-8.0	-156.5	$8 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^4$
<i>R10</i>	3.1	-11.6	-37.4	$4 \times 10^{-1}$	$3.5 \times 10^9$
<i>R11</i>	6.1	-6.3	-31.7	$2 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^8$
<i>R12</i>	23.8	17.7	-15.6	$7 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^9$
<i>R13</i>	14.8	6.4	-21.5	$1 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{10}$
<i>R14</i>	90.5	26.5	-162.9	$9 \times 10^{-13}$	$5.7 \times 10^2$
<i>R15</i>	117.6	67.5	-127.4	$2 \times 10^{-16}$	$1.2 \times 10^{-4}$
<i>R16</i>	126.2	73.2	-134.7	$2 \times 10^{-17}$	$5 \times 10^{-6}$

**Table S4. Vapor pressures of Precursors Used for the CBILS® Process (in Pa)<sup>a</sup>**

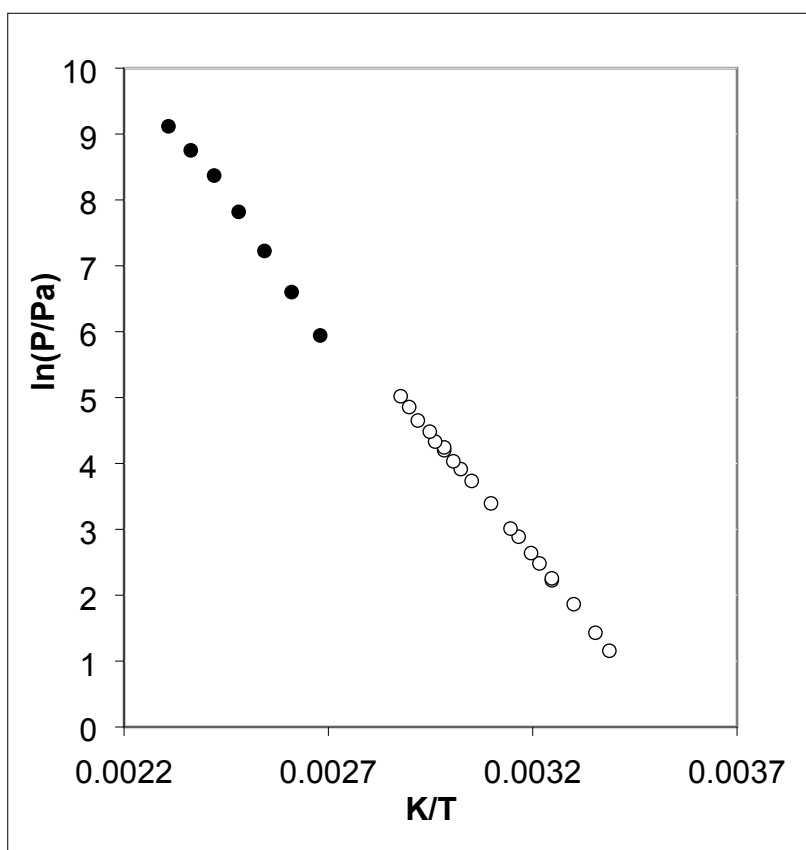
Precursor	Vapor pressure at 298 K	Vapor pressure at 393 K	Ref.
1-ethyl-imidazole	26	6658	S1
di-methyl carbonate	7274	256107	S2
di-ethyl carbonate	1516	115960	S3
di-isopropyl carbonate	209	38260	S3
di-tertbutyl carbonate	24	8588	S3
ethylene carbonate	4.7	1442	S4
vinylene carbonate	229	2700	this work
4-vinyl ethylene carbonate	4.2	1500	this work
glycerol carbonate	0.01	34.5	S3
methyl phenyl carbonate	14.5	5000	this work
diphenyl carbonate	0.07	121	S5
dibenzyl carbonate	0.004	21	S5
diethenyl carbonate	1516	115690	S3
diallyl carbonate	209	38260	S3
trimethylamine	8500	230000	S6
diethyl sulfide	7781	217515	S7
tetrahydrothiophene	2448	97803	S7

<sup>a</sup> As the reference IL was taken [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] where reliable data on vapor pressures are available from ref. [S8]:  $1.3 \times 10^{-9}$  at 298 K and  $9.3 \times 10^{-5}$  at 298 K

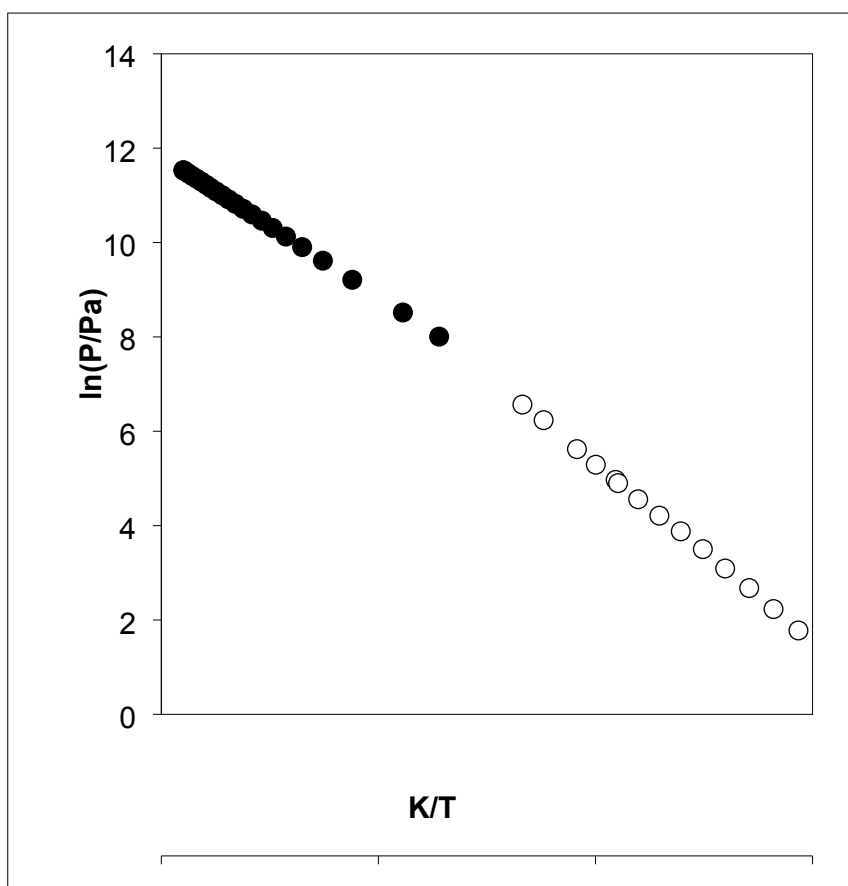
**Figure S2.** Experimental vapor pressures of the vinylene carbonate:

● - from ref. [S9] and ○ - from this work





**Figure S3.** Experimental vapor pressures of the 4-vinyl ethylene carbonate:  
 ● - from ref. [S10] and ○ - from this work



**Figure S4.** Experimental vapor pressures of the methyl phenyl carbonate:  
 ● - from ref. [S11] and ○ - from this work

**General Experimental Procedure for Screening of CBILS<sup>®</sup> reactions.** All chemicals were purchased from commercial sources with a purity >99%wt and used without further purification. Reaction screening and small scale synthesis was performed in 4 mL screw-capped vials equipped with a PTFE stir bar. The vessels were sealed with PTFE seals and PEEK screw caps to resist pressures up to 20 bar. Heating occurred in a massive aluminum block, that was thermostated with an error of  $\pm 1$  K on a standard hotplate/stirrer under thermal control using an external contact thermometer.

Model reaction (1-Ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate synthesis): 288 mg (3 mmol, 290  $\mu$ L) 1-Ethylimidazole (nucleophile) was mixed with 432 mg (4.8 mmol, 404  $\mu$ L) dimethyl carbonate and 1081 mg (60 %wt, 1369  $\mu$ L) methanol. The reaction mixture was heated for 3 days at 140°C to yield full conversion of 1-Ethylimidazole to 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate. Other nucleophiles were accordingly reacted at 80°C to 140°C with 1 to 2 molar equivalent of a carbonic acid dialkyl- or diarylester and 0%wt to 75%wt of an alcohol, which is conjugated to the alkyl- or aryl-group of the carbonic acid ester, to prevent transesterification.

### Analysis

Analytical HPLC analysis was performed using a Dionex Ultimate 3000 system that is combined with an Ultimate 3000 RS variable wavelength detector and a Corona Ultra RS charged aerosol detector. Measurements were carried out on a reversed-phase analytical column (SIELC, Primesep 200, 3.2  $\times$  250 mm, particle size 5  $\mu$ m) using a mobile phase consisting of 60%wt water and 40%wt acetonitrile, under subsequent addition of 0.22%wt trifluoroacetic acid to the eluent mixture. Samples were analyzed applying isocratic elution, a flow rate of 0.5 mL/min and a detection wavelength of 210 nm and/or charged aerosol detection. The formed methylcarbonate, alkyl- or arylcarbonate anion was quantified using standard aqueous acidimetric titration as well.

### References Cited in the Supporting Information

- S1 V. N. Emel'yanenko, S. V. Portnova, S. P. Verevkin, A. Skrzypczak and T. Schubert, *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, **43**, 1500-1505.
- S2 L. Negadi, G. Ghanem, A. Ait-Kaci and J. Jose, *Int. Electronic J. of Phys-Chem. Data*, 1997, **3**, 53-61.

- S3 S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, B. Schäffner and A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1136-1140.
- S4 S. P. Verevkin, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner and A. Börner, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, **268**, 1-6.
- S5 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko and S. A Kozlova, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10667- 10673.
- S6 I. Mokbel, A. Razzouk, T. Sawaya and J. Jose, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, **54**, 819-822.
- S7 A. G. Osborn and D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data*, 1966, **11**, 502-509.
- S8 V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin and A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3930-3937.
- S9 J. K. Choi and M. J. Joncich, *J. Chem. Eng. Data*, 1971, **16**, 87-90.
- S10 L. I. Bobyleva, G. V. Il'ina, S. I. Kryukov and A. S. Kesarev, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Sankt-Peterburg, 1996, **69**, 861-863.
- S11 I.-C. Hwang, S.-H. Shin, I.-Y. Jeong, Y.-H. Jeon and S.-J. Park, *Fluid Phase Equil.*, 2013, **360**, 260– 264.



#### **3.4.6 Carbonate based ionic liquid synthesis (CBILS®): Development of Continuous Flow Method for Preparation of Ultra-Pure Ionic Liquids**

Roland S. Kalb,\* Markus Damm and Sergey P. Verevkin; React. Chem. Eng., 2017, accepted manuscript, ahead of print.

(DOI: 10.1039/c7re00028f; reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

R. Kalb invented the CBILS®-process and developed it up to a technical and commercialized scale; all experimental batch data and most of the concepts used in this paper are based on his work. He performed large parts and supervised the other parts of the practical experimental work. He evaluated and interpreted the vast majority of the results. He wrote most of the manuscript as well. His overall contribution is about 85%.



# Reaction Chemistry & Engineering

Accepted Manuscript



This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: R. Kalb, M. Damm and S. P. Verevkin, *React. Chem. Eng.*, 2017, DOI: 10.1039/C7RE00028F.



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the [author guidelines](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the ethical guidelines, outlined in our [author and reviewer resource centre](#), still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.

Cite this: DOI: xxxxx

www.rsc.org/xxxxxx

## COMMUNICATION

## Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®): Development of Continuous Flow Method for Preparation of Ultra-Pure Ionic Liquids

Roland S. Kalb,<sup>a</sup> Markus Damm,<sup>a</sup> and Sergey P. Verevkin<sup>bc</sup>

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

DOI: 10.1039/b000000x

The Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®) is one of the most advanced commercialized processes for the greener and halide free technical synthesis of ionic liquids (ILs). To meet the increasing demand on high purity ILs, a continuous flow method with improved space-time yield was developed. The quality of resulting ILs and IL-intermediates was confirmed to be ultra-high, by traditional analytical methods as well as by extremely sensitive combustion and solution calorimetry techniques.

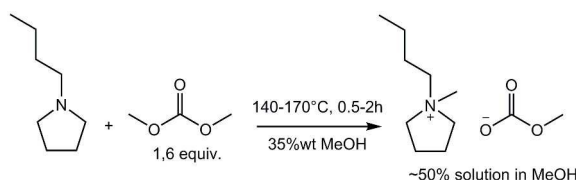
Ionic liquid (ILs) are amazing liquid materials with highly attractive physicochemical properties, among them superior thermal stability, de facto non-flammability, high electrical conductivity, nanostructural organization<sup>1</sup>, low compressibility and exceptionally low vapor pressure even at elevated temperature.<sup>2</sup> These noticeable properties have already been applied in diverse technical processes and products, e.g. ionic compressors, sensors, thermo-fluids, electrolytes, storage of gases, production of chemicals, etc.<sup>3</sup> Being a manufacturer of ionic liquids we recognize a significantly increasing demand on high purity ionic liquids within the last years, which results from a growing number of ionic liquid based high-tech applications e.g. in electronics, energy storage, nanotechnology, dye sensitized solar cells, functional materials etc.

One of the most advanced commercialized methods for a greener industrial production of high-purity ionic liquids is our so-called Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®, a registered trademark of proionic GmbH).<sup>4</sup> This entirely halide and waste free process using carbonic acid esters as quaternization reagents, overcomes most of the drawbacks of conventional synthetic approaches and reduces the use of noxious chemicals to a minimum; it is scaled up to the multi-ton level. We recently published a detailed thermodynamic analysis of the CBILS® process, based on a quantum-chemical computations, which were validated by comparison with experimental results of 16 typical CBILS®-reactions.<sup>5</sup>

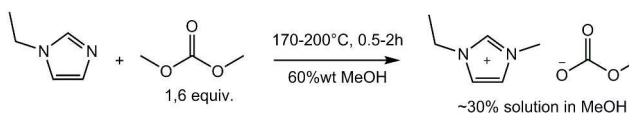
Continuous flow (CF) processes - especially those using microstructured devices - are known to be very effective in organic synthesis: They allow improved and precise heat

management, safe handling of aggressive chemicals even under high pressure and temperature, superior mass transfer rates, easier scale up and frequently result in significant process intensification with enhanced yield, selectivity and purity.<sup>6</sup> Such improved processes are known for the synthesis and application of ILs as well, which encouraged us to evaluate the CBILS® process under CF conditions. For details on the following section we refer to our Electronic Supplementary Information (ESI).

The crucial step in the CBILS® process is the formation of the quaternized alkylcarbonate intermediate<sup>5</sup>, which is then reacted with Brønsted acids to the final ionic liquid: The alkylcarbonate anion is protonated and hydrolyses under liberation of CO<sub>2</sub> and formation of the corresponding alcohol, the Brønsted acid is deprotonated forming the conjugated anion and the desired ionic liquid is obtained after removal of volatiles *in vacuo*. For high-tech applications of ultra-pure ionic liquids, imidazolium and pyrrolidinium based structures are of high importance, that is why we have chosen to investigate the synthesis of the intermediates 1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate (BMPyr-MC) and 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate (EMIM-MC) under batch and continuous flow conditions.



Scheme 2: Synthesis of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate



Scheme 1: Synthesis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium methylcarbonate

Scheme 2 and Scheme 1 show the reaction conditions for the synthesis of very pure BMPyr-MC and EMIM-MC investigated in this work, which are obtained as stable solutions in methanol (MeOH) in typical concentrations as being used for commercial products. Starting materials were 1-butylpyrrolidine (BPyr) and 1-ethylimidazole (EI) as nucleophilic bases and dimethylcarbonate (DMC) as methylating agent. All aforementioned reagents were freshly distilled before use and dried over molecular sieve. The excess of 0.6 equiv. of DMC remains in the

<sup>a</sup> Proionic GmbH, A-8074 Grambach, Austria; Tel: +43 316 4009 4200; E-mail: roland.kalb@proionic.com

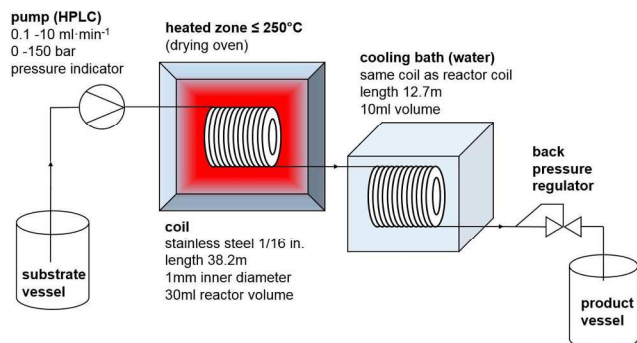
<sup>b</sup> Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

<sup>c</sup> Competence Centre CALOR, Faculty of Interdisciplinary Research, University of Rostock, Albert-Einstein Str. 25, 18059, Rostock, Germany

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Details on experimental procedures and calculations. See DOI: 10.1039/b000000x/



reaction mixture and can easily be removed later *in vacuo* after the final formation of the ionic liquid, as described above. Since BPyr is more reactive than EI, reaction temperatures are 30°C higher for the latter to realize residence times of 0.5 to 2 hours. The high amount of 35% to 60% of methanol as solvent is necessary, to suppress the formation of by-products to reach high qualities; however, this does result in a negative impact on the space-time yields of these reactions.



Scheme 3: Schematic of the continuous flow setup

Substrate mixtures and products mixtures of both reactions are homogeneous, so the used setup for the continuous flow (CF) experiments was rather simple (Scheme 3): The substrate mixture was pumped using a standard HPLC pump with pressure indicator at flow rates between 0.1 and 10 ml·min<sup>-1</sup> and pressures of up to 150 bar through a 1/16 in. stainless steel coil of 38.2 m length, having a reactor volume of 30 ml. The coil was heated inside a standard drying oven with an accuracy of ± 1 K. The reaction mixture was cooled down in a second coil of 10 ml volume, submerged in a water bath. To adjust the pressure a back-pressure regulator with  $p_{\max} = 175$  bar was used. The product was collected in a sealed vessel. For batch experiments 4 ml screw-capped vials equipped with PTFE coated stir bars, PTFE seals and PEEK screw caps were used, which resist 20 bar pressure and 170 °C; the volume of these vials were filled up with substrate mixture by 80 %. Heating occurred in a massive aluminum block, which was thermostated with an error of ± 1 K on a standard hotplate/stirrer under thermal control using an external contact thermometer. Reaction mixtures were characterized using HPLC-UV-CAD (CAD = Charged Aerosol Detector), Ion Chromatography (IC), Karl-Fisher Coulometry (KFC) and alkalimetric or acidimetric titration methods (details see ESI); both compounds EMIM-MC and BMPyr-MC are commercialized products with validated quality control methods.

Table 1: Batch vs. continuous flow synthesis of BMPyr-MC.

no.	mode	$T$ [°C]	$t$ [min]	BPyr [%wt]	BMPyr-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	Batch	130	30	22.52	13.72	26.3	0.20
2	Batch	130	60	14.86	25.13	49.8	0.18
3	Batch	130	120	7.74	38.33	74.4	0.14
4	Batch	170	30	0.27	51.05	99.1	0.73
5	Batch	170	60	0.21	52.13	99.3	0.37
6	Batch	170	120	0.17	52.51	99.5	0.19
7	CF	130	30	13.66	27.58	54.2	0.52
8	CF	130	60	6.67	36.52	76.2	0.35
9	CF	170	30	0.04	48.90	99.9	0.93
10	CF	170	60	0.03	51.57	99.9	0.49

Pressure 50 bar for all CF experiments. Continuous flow (CF), reaction temperature ( $T$ ) and duration ( $t$ ), educt 1-butylpyrrolidine (BPyr), product 1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate (BMPyr-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Sum of impurities <0,1 %wt.

Table 1 shows the results for batch and CF synthesis of BMPyr-MC ~50% in methanol: In general it can be seen, that CF reactions compared to batch reactions of identical conditions show conversion rates increased by a factor of 1.5 to 2 and space-time yields improved by a factor of 1.3 to 2.6. As we are interested in very high qualities, residual starting material BPyr at concentrations as low as only several 100 ppm are highly attractive, as demonstrated in CF reactions no. 9 and 10: Under batch conditions, these low concentrations cannot be reached even after 120 min at 170 °C; compared to reaction no. 9, the residual starting material in no. 6 is with 1700 ppm at a 4-fold level even after a 4-fold reaction time and the space-time yield is smaller by a factor of 4.9.

Table 2: Batch vs. continuous flow synthesis of EMIM-MC.

no.	mode	$T$ [°C]	$t$ [min]	EI [%wt]	EMIM-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	Batch	170	30	13,52	4.89	15.7	0.065
2	Batch	170	60	11,59	10.33	31.5	0.069
3	Batch	170	120	6,31	21.34	63.6	0.071
4	CF	170	30	8.92	14.05	44.9	0.25
5	CF	170	60	4.82	21.56	69.8	0.19
6	CF	200	120	0.16	32.83	99.1	0.15

Pressure 100 bar for all CF experiments. Continuous flow (CF), reaction temperature ( $T$ ) and duration ( $t$ ), educt 1-ethylimidazole (EI), product 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate (EMIM-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Sum of impurities <0,1 %wt.

For the synthesis of EMIM-MC ~30% in methanol, results are similar as shown in Table 2: Here conversion rates between CF and batch reactions differ by factors of 2 to 3 and space-time yields by factors of 2 to 4, with CF always being superior. In order to reach very low values of the starting material EI, harsher conditions compared to BMPyr-MC had to be applied, which reflects the lower reactivity of EI compared to BPyr: As shown in CF reaction no. 6, only a temperature of 200°C and a residence time of 120min led to a residual concentration of EI at an acceptable level of 1600 ppm. Due to the limited pressure and temperature resistance of the used vials, the experiment analogue to no. 6 could not be investigated under batch conditions. A side reaction of DMC we are observing under the previously described reaction conditions, is the slow decarboxylation into the gases dimethylether and CO<sub>2</sub> under the basic conditions of the CBILS® process; a very similar reaction with pure DMC is described in literature to take place with a conversion rate of 4% at 200 °C and 6 h over solid K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst.<sup>8</sup> Since DMC is used in excess of 0.6 equiv. and the side products are gases, this does not affect the synthesis of BMPyr-MC and EMIM-MC directly, but the volume of the formed gases reduce the actually available reaction volume in the continuous flow case.

Table 3: Continuous flow synthesis of EMIM-MC at different pressures.

no.	$T$ [°C]	$p$ [bar]	EI [%wt]	EMIM-MC [%wt]	Conv. [%]	STY [kg·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	STY [%]
1	170	20	9.03	13.09	42.8	0.23	79
2	170	50	8.70	14.13	45.6	0.25	86
3	170	100	8.22	15.17	48.8	0.27	93
4	170	150	7.61	16.46	52.8	0.29	100
5	200	50	1.96	27.55	87.9	0.49	98
6	200	100	1.64	28.16	89.9	0.50	100
7	200	150	1.49	28.06	90.7	0.50	100

Duration 30 min. for all experiments. Reaction temperature ( $T$ ) and pressure ( $p$ ); educt 1-ethylimidazole (EI), product 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate (EMIM-MC), conversion (Conv.), space-time-yield (STY) of contained pure product. Sum of impurities <0,1 %wt.

In order to suppress this volume loss to a minimum, we were investigating the reaction performance under increased pressure: Table 3 shows the results for an EMIM-MC synthesis at a pressure from 20 to 150 bar and temperatures of 170 °C and 200 °C; the residence time has been chosen to be 30 min, which results in unreacted EI levels of some %wt, which is still in the dynamic range of the reaction. It can be seen, that space-time yields for 170 °C differ between 0.29 kg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (100%) for 150 bar and 0.23 kg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (79%) for 20 bar, which is a relative difference of remarkable 21%. The trend of these changes follows a linear regression with R<sup>2</sup> = 0.997, which correlates to the expected compression of the formed gases dimethylether and CO<sub>2</sub> and subsequent increase of reaction volume. In the case of 200 °C space-time yields increase only by 2% between 50 and 150 bar, which reflects an almost completed reaction and therefore lower influence of the increased reaction volume and residence time.

All reaction products from systematic experiments listed in Tables 1 - 3 were analyzed and showed to be very pure with some residual quantities of halides (IC) < 5 ppm, water (KFC) < 100 ppm and no other impurities detectable by HPLC-UV-CAD or IC (<0.1 %wt). However, to demonstrate applicability of the continuous flow method for the practical ionic liquid synthesis, a larger quantity (about 100g) of EMIM-MC solution in methanol was produced according to reaction-conditions no. 6, Table 2, and further reacted with exactly 1.000 equivalent of acetic acid having purity 99.96%. Prior to the analytic attestation of the synthesized IL, possible volatiles were removed *in vacuo* by using thin film evaporator technology under industrially applicable molecular distillation conditions (see ESI).<sup>9</sup> Then, the resulting 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-OAc) was characterized by methods listed in Table 4 and showed excellent purity at the level of 99.9%, which - to our best knowledge - has never been reached before for this particular IL by other methods.<sup>10</sup>

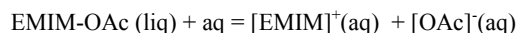
Table 4: Analytical data of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate sample

Analyte (method)	Results
OAc <sup>-</sup> calc. as EMIM-OAc (IC)	99.91 ± 0.05 % wt.
EMIM <sup>+</sup> calc. as EMIM-OAc (HPLC)	99.49 ± 0.07 % wt.
Starting material EI (HPLC)	not detected (< 500 ppm)
F <sup>-</sup> (IC)	not detected (< 5 ppm)
Cl <sup>-</sup> (IC)	not detected (< 5 ppm)
H <sub>2</sub> O (Karl Fisher coulometry)	304 ± 3 ppm
Color (acc. to Ph. Eur.)	G7 (almost colorless)

However, the precise determination of impurities in ionic liquids is a challenging task.<sup>11</sup> Admittedly, each of the analytic methods applied in this work HPLC-UV-CAD, IC, and KFC is sensitive only for certain kinds of impurities and fails to provide the total amount of possible impurities. For example, the IC method is successful for precise determination of the residual amount of halide anions but it is useless for detection of the traces of molecular precursors in the IL. The HPLC method is developed for quantification of species, which either absorb light in the visual or UV region (UV/VIS-detector) or are significantly less volatile than the eluent (CAD-detector); it is blind towards species, which have no chromophore and are too volatile, e.g. methanol and dimethylcarbonate contained in the EMIM-MC intermediate. Moreover, the diversity of the available HPLC detectors (UV/VIS, IR, CAD, MS etc.) is also adjusted for detection of restricted number of impurities responding only to a particular physical or chemical property of the solute (being ideally independent of the mobile phase) and eluting within the time frame of the particular method. Thus, we could pessimistically conclude, that even using a broad scope of the analytic techniques for determination of impurities in ionic

liquids, we can overlook a significant amount of impurities due to limitations inherent for each of the method applied. This conclusion heavily aggravate our main task with the focus on the development of the continuous flow method for synthesis of ultra-pure ILs. In order to avoid ambiguity with the *total amount* of impurities in the ultra-pure sample of EMIM-OAc (see Table 4), two additional calorimetric methods have been applied in this work: High-precision combustion calorimetry<sup>12</sup> and high precision solution calorimetry.<sup>13</sup> The main idea for this double-check of the EMIM-OAc purity is, that both classical calorimetric methods are extremely sensitive to the *total amount* of impurities. Especially sensitive is the combustion calorimetry, where the purity requirements for the sample used is conventionally ≥ 99.9 %wt. Moreover, for this method the amount of low-molecular weight impurities even at the level of 0.05-0.1 %wt. can dramatically affect the result. The solution calorimetry is also very sensitive, but for this method more distracting are total amounts of residual ionic species and water. The final experimental result from the combustion and the solution calorimetry, which is relevant to the purpose of this study is the liquid state standard molar enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\circ$  (liq). This thermodynamic property obtained for EMIM-OAc from two independent calorimetric methods is expected to be essentially the same, provided that the sample taken for experiments is of impeccable purity as it stated in Table 4. Combustion experiments with ultra-pure EMIM-OAc were performed with an isoperibolic calorimeter with a static bomb and a stirred water bath. The sample was transferred into the polyethylene bulb with a syringe under nitrogen stream in a glove-box. The fine neck of the container was compressed with a special tweezers and was sealed outside the glove-box by heating of the neck in a close proximity to a glowing wire. Then, the container was placed in the crucible and was burned in oxygen at a pressure 3.04 MPa. The detailed procedure has been described previously.<sup>12</sup> The resulting value  $\Delta_f H_m^\circ$  (liq) = -450.1±2.6 kJ·mol<sup>-1</sup> can be now compared with those obtained from the solution calorimetry.

Molar enthalpy of solution of the ultra-pure EMIM-OAc was measured with a commercial LKB 8700-2 isoperibol solution calorimeter. Dissolution of EMIM-OAc was carried out using the ampoule technique. A cylindrical glass ampoule was filled with the sample (0.01 to 0.05 g), sealed, weighed (±0.01 mg), inserted in the sample holder, and finally immersed into the solvent. After thermal equilibration with the solvent the ampoule was broken and the temperature change in the cell was recorded. The standard molar enthalpy of dissolution  $\Delta_{sol} H_m$  was derived from five experiments. The process of dissolution of EMIM-OAc in water is ascribed for the following reaction:



The enthalpy of this reaction is defined as enthalpy of solution and the value  $\Delta_{sol} H_m = -(50.0 \pm 0.2)$  kJ·mol<sup>-1</sup> was measured in this work by using solution calorimetry. According to the Hess's Law this enthalpy of solution is also calculated over the enthalpies of formation of the reaction participants:

$$\Delta_{sol} H_m = \Delta_f H_m^\circ [\text{EMIM}]^+(\text{aq}) + \Delta_f H_m^\circ [\text{OAc}]^-(\text{aq}) - \Delta_f H_m^\circ (\text{liq})$$

From the latter equation the enthalpy of formation of EMIM-OAc can be derived with the known enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ$  [EMIM]<sup>+</sup>(aq) = -(13.2±2.4) kJ·mol<sup>-1</sup> of the cation<sup>14</sup> and the  $\Delta_f H_m^\circ$  [OAc]<sup>-</sup>(aq) = -(486.0±0.2) kJ·mol<sup>-1</sup> of the acetate anion.<sup>15</sup> The resulting enthalpy of formation of EMIM-OAc  $\Delta_f H_m^\circ$  (liq) = -(449.2±2.4) kJ·mol<sup>-1</sup> derived from the solution calorimetry experiments has been in most excellent agreement with those  $\Delta_f H_m^\circ$  (liq) = -450.1±2.6 kJ·mol<sup>-1</sup> measured by the combustion calorimetry. This remarkable agreement is the convincing

validation for the highest level of purity, achieved for the sample of EMIM-OAc, by using the continuous flow method for synthesis of the ultra-pure ILs.

In conclusion, we have successfully shown, on the important examples of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate and 1-ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate, that continuous flow synthesis according to the CBILS<sup>®</sup> process, is a versatile tool to produce ultra-pure ionic liquids with significantly increased space-time yields compared to batch processes. An exemplified synthesis of the well-known ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate from continuous flow generated EMIM-MC, resulted in the purest sample reported in literature so far.

A 1000-fold scale up experiment at proionic GmbH, recently resulted in perfectly transferable reaction parameters and large space-time yield: A simple tube reactor with a heated zone of 30 L was operated at 195 °C and a backpressure of 100 bar, showed a space-time yield of 0.14 kg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> of very pure EMIM-MC, which correlates to a productivity of 4.2 kg·h<sup>-1</sup>. A similar batch process operated in a 200 L pressure autoclave at 150 °C and a resulting pressure of 16 bar, delivered a space-time yield of only 0.0046 kg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> and a productivity of 0.93 kg·h<sup>-1</sup> of EMIM-MC with somewhat worse quality. Due to the limited pressure maximum in the autoclave, a direct comparison between batch and CF at identical temperatures was not possible; however, a 30-fold difference in space-time yields indicates the advantage of a CF process. From an investment point of view it is clear, that a technical production of CBILS<sup>®</sup> ionic liquids will be cheaper based on a continuous flow process compared to a batch process in order to realize the same productivity. As a result we expect to commercialize ultra-pure ionic liquids in larger scale in the nearest future.

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) in frame of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature".

## Notes and references

- 1 T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1096.
- 2 (a) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 83; (b) J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3.
- 3 N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- 4 (a) R. S. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch and W. Staber, Patents WO2005021484, EP1658262B1, US8075803B2; (b) R. S. Kalb, Patents WO2008052860, EP2079705B1; (c) R. S. Kalb, Patents WO2008052863, EP2079707B1; (d) R. S. Kalb, Patent Application WO2008052861.
- 5 R. S. Kalb, E. N. Stepurko, V. N. Emel'yanenko and S. P. Verevkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 31904.
- 6 B. Gutmann, D. Cantillo and C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 6688.
- 7 E. García-Verdugo, B. Altava, M. I. Burguete, P. Lozano and S. V. Luis, *Green Chem.*, 2015, **17**, 2693.
- 8 M. Selva, M. Fabris and A. Perosa, *Green Chem.*, 2011, **13**, 863.
- 9 Kirk-Othmer Separation Technology (2<sup>nd</sup> Edition), 2008, **1**, 871. Publisher: John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-470-12741-4.

- H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3222.
- A. Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Müller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1152.
- V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3930.
- A. V. Yermalayeu, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *J. Solution Chem.* 2015, **44**, 754.
- D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. Butler, T. Schubert, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 7949.
- J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, (eds.): CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, New York, 1989.

Development of a new continuous flow method for preparation of ultra-pure ionic liquids; analytical verification including highly sensitive combustion and solution calorimetry.

## Supporting Information

### Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®): Development of Continuous Flow Method for Preparation of Ultra-Pure Ionic Liquids

Roland S. Kalb,<sup>a</sup> Markus Damm<sup>a</sup> and Sergey P. Verevkin<sup>bc</sup>

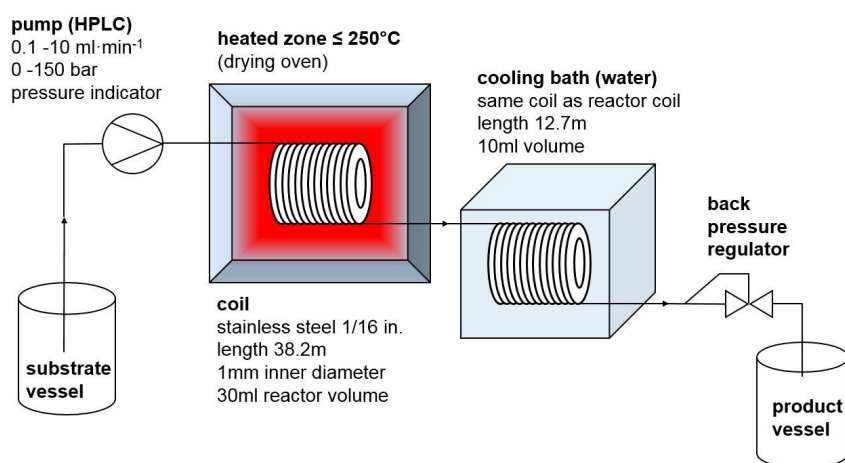
<sup>a</sup> Proionic GmbH, A-8074 Grambach, Austria; Tel: +43 316 4009 4200; E-mail: roland.kalb@proionic.com

<sup>b</sup> Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

<sup>c</sup> Competence Centre CALOR, Faculty of Interdisciplinary Research, University of Rostock, Albert-Einstein Str. 25, 18059, Rostock, Germany

#### Setups for Batch and Continuous Flow Experiments

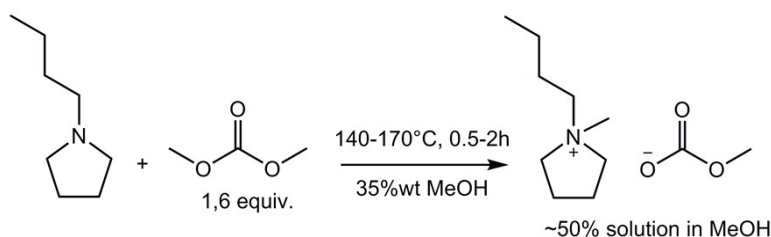
All chemicals were purchased from commercial sources with a purity >99%wt. 1-Butylpyrrolidine (BPyr) and 1-Ethylimidazole (EI) were freshly distilled under vacuum prior to use and dried over molecular sieve. Batch reactions were performed in 4 mL screw-capped vials equipped with a PTFE coated stir bar. The vessels were sealed with PTFE seals and PEEK screw caps to resist pressures up to 20 bar and temperatures up to 170°C. Heating occurred in a massive aluminum block, which was thermostated with an error of  $\pm 1$  K on a standard hotplate/stirrer. Continuous flow reactions were performed utilizing a simple setup consisting of a high-pressure HPLC pump with pressure indicator (flow rate 0.1-10 ml·min<sup>-1</sup>), a 1/16 in. stainless steel coil with an inner diameter of 1mm and a length of 38.2m (30ml reactor volume) that was incorporated into a standard drying oven and thermostated with an accuracy of  $\pm 1$  K, and a cooling coil identical to the heating coil with a length of 12.7m (10ml cooling volume) that was submerged in a water reservoir. Since all substrate mixtures used were homogeneous, there was no need to use a microplate-mixer in our setup. The pressure inside the continuous flow setup was manually adjustable using a back pressure regulator (175 bar max. pressure).



**Scheme 1:** Schematic of the continuous flow setup

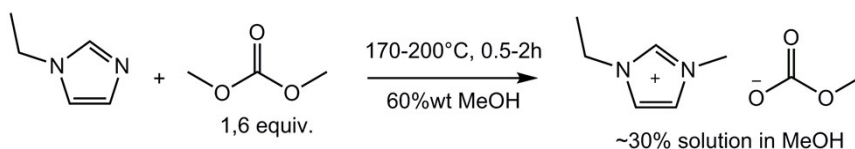


### Synthesis of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate, BMPyr-MC (CAS 1223496-96-5)



For a standard batch reaction 10 mmol (1272 mg, 1562  $\mu\text{L}$ ) 1-Butylpyrrolidine (BPyr) were mixed with 16 mmol (1443 mg, 1347  $\mu\text{L}$ , 1.6 equiv.) Dimethylcarbonate (DMC) and 1460 mg (1850  $\mu\text{L}$ , 35 %wt) Methanol (MeOH). The 4 ml pressure vial was equipped with the PTFE coated stir bar and filled with the substrate mixture to a volume of 80%, leaving a gas phase of 20%. The aluminum block was preheated to the target temperature, the individual samples were thermostated for the desired time at the selected temperature and after cooling the reaction mixture was analyzed. For continuous flow experiments an analogue substrate mixture (~150 ml for each series of experiments) was prepared using 1.6 equiv. DMC and 35 %wt MeOH. The temperature of the heating oven was set to the desired temperature and the reaction time was controlled by the selected flow rate of the HPLC pump. For example, a flow rate of 1  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$  corresponded to a residence time of 30 min, since the volume of the stainless steel coil in the heated zone was 30 ml. The fractions were collected in septum-sealed vessels and analyzed.

### Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate, EMIM-MC (CAS 251102-25-7)



Batch and continuous flow reactions were performed analogous to BMPyr-MC described above; 10 mmol (960 mg, 963  $\mu\text{L}$ ) 1-Ethylimidazole (EI), 16 mmol (1440 mg, 1347  $\mu\text{L}$ ) Dimethylcarbonate (DMC) and 3600 mg (4557  $\mu\text{L}$ , 60 %wt) of MeOH were mixed. For continuous flow experiments ~150 ml of substrate mixture were prepared using 1.6 equiv. DMC and 60 %wt MeOH and the same procedure was utilized as described for the BMPyr-MC experiments. To investigate the influence of the applied pressure during the reaction the manually adjustable back pressure regulator was set to 20 bar, 50 bar, 100 bar and 150 bar, respectively.

## Analytics

In general all analytical results are based on triple tests.

**HPLC-UV-CAD analysis:** Samples were prepared by dilution with HPLC eluent (60 %wt water containing 0.22 %wt trifluoroacetic acid, 40 %wt acetonitrile) to obtain a final concentration of 0.03 mg/ml. HPLC analysis was performed on a Dionex Ultimate 3000 system, combined with an Ultimate 3000 RS variable wavelength detector (UV) and a Corona Ultra RS charged aerosol detector (CAD). Measurements were carried out on a reversed-phase analytical column with embedded weak acidic ion-pairing groups (SIELC Primesep 200,  $3.2 \times 250$  mm, particle

size 5  $\mu\text{m}$ ) using a mobile phase consisting of the eluent described above. Samples were analyzed applying isocratic elution, a flow rate of 0.5 mL/min, 25°C column temperature, injection volume 20  $\mu\text{L}$ , 25 min per run. All chromatograms were integrated manually. Retention times and detection: 1-Ethylimidazole 10.3 min (UV 210nm), 1-Ethyl-3-methylimidazolium<sup>+</sup> cation 13.3 min (UV 210nm, CAD), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium<sup>+</sup> cation 20.6 min (CAD). Detection limit (undiluted sample) <0,1%wt. 1-Butylpyrrolidine is not detectable via HPLC-UV-CAD, therefore it was measured via titration (see below).

**IC analysis:** Samples were prepared by dilution with IC eluent (90 %wt water, 10 %wt acetonitrile) to stay within the linear range of the calibration curve (final sample concentration 10mg/ml for measurement of halides, 0.15mg/ml for acetate). IC analysis was conducted on a Dionex ICS-5000 system, combined with a Dionex ICS-3000 conductivity detector featuring a Thermo Scientific AMMS 300 micro membrane suppressor, regenerated with 50 mM sulfuric acid at flow rate of 0.4 mL/min. Measurements were carried out on an anion exchange column (Thermo Scientific Dionex IonPac AS20 RFIC, 4  $\times$  250 mm, particle size 7.5  $\mu\text{m}$ ) applying the following elution program at a flow rate of 1 mL/min: 5 % 100 mM NaOH, 20 % acetonitrile from -7.5 min – 0 min (isocratic), 5 - 10 % 100 mM NaOH (gradient), 20 % acetonitrile from 0 min to 15 min, 10 - 60 % 100 mM NaOH (gradient), 20 % acetonitrile from 15 min to 35 min. Total run time: 42.5 min, 35 °C column temperature. All chromatograms were integrated manually. Retention times: Acetate 6.5 min, Fluoride 5.9 min, Chloride 9.0 min, Bromide 12.0 min, Iodide 13.8 min. Detection limit (undiluted sample) <5ppm.

#### **Titration:**

Total assay: Samples were prepared by diluting 0.5 – 0.7 g EMIM-MC or BMPyr-MC methanolic solution with approximately 50 mL deionized water and titrated against 1N HCl on a Metrohm Basic Titrimo 794 equipped with a Metrohm Ecotrode Plus pH electrode. Titration curves were recorded and processed with tiemo 1.3 software. Total assay delivers the sum of methylcarbonate anion and unreacted starting material 1-ethylimidazole / 1-butylpyrrolidine. Detection limit <0,1%wt.

Free base (1-ethylimidazole, 1-butylpyrrolidine): During titration of the methylcarbonate with HCl the methylcarbonate anion is hydrolyzed to CO<sub>2</sub> and methanol; any free base is protonated. The samples were boiled for 15 minutes to liberate residual CO<sub>2</sub> and after cooling down back-titrated against 1N NaOH with a Metrohm 835 Titrimo equipped with a Metrohm Ecotrode Plus pH electrode. Titration curves were recorded and processed with tiemo 1.3 software. Titration curves show two equivalent points, the first one (Ep.1) belonging to neutralization of excess 1N HCl, the second one belonging to deprotonation of protonated free base (Ep. 2). Free base is calculated via consumed volume of 1N NaOH between Ep1 and Ep2 ( $V_{\text{free base}} = V_{\text{Ep2}} - V_{\text{Ep1}}$ ). Detection limit <0,1%wt. Measured results were in good accordance to corresponding HPLC-values. In case of 1-butylpyrrolidine, which is not detectable via HPLC, only titration values were used in Table 1 of the publication.

Methylcarbonate: Subtraction of *free base* from *total assay*. Detection limit <0,1%wt. Measured results for the methylcarbonate anion were in good accordance to corresponding HPLC-values of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium<sup>+</sup> and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium<sup>+</sup> cation.

#### **1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-OAc) synthesis**

To combine the optimized EMIM-MC synthesis with the second step of the CBILS® route - on the example of the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate - EMIM-MC was mixed with acetic acid. First, EMIM-MC was synthesized under continuous flow conditions at 200°C using a residence time of 2 h and a pressure of 100 bar in the system. The resulting mixture of EMIM-MC in MeOH was analyzed by HPLC-UV-CAD, revealing that only 0.16 %wt of free base (1-Ethylimidazole) were left in the mixture and the content of EMIM-MC in MeOH was

32.83 %. The EMIM MC solution was mixed with exactly 1.000 equiv. of acetic acid (99.96 %) and stirred for 4 hours, the acetic acid was added portion-wise since a significant amount of carbon dioxide was generated especially during the initial phase of the reaction. After the transformation was finished, the excess of MeOH was removed under reduced pressure in a rotary evaporator (10 mbar, 40°C). Furthermore, a wiped thin film evaporator was used under molecular distillation conditions ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar, 120 °C), to get rid of any remaining solvent molecules and other volatile compounds. The purity of the EMIM-OAc was checked by analytical methods described above. The water content was measured using a Metrohm Karl Fisher 652 Coulometer. The color was determined according to European Pharmacopoeia Method 2.2.2, *Degree of Coloration of Liquids*.

### Calculation Conversion Rate and Space-Time Yield

The conversion rate (%) was calculated as the molar ratio of the product divided by the sum of methylcarbonate and residual free base multiplied by 100, which is applicable due to the absence of any other byproducts. In case of EMIM-MC, both values were obtained from HPLC measurements. With BMPyr-MC, the amount of product was identified via HPLC, while the content of the free base BPyr was determined by titration.

The space-time yield was calculated as described in the following: initially the productivity [ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ] was calculated as the ratio of the amount of the processed reaction mixture divided by the reaction time (including heating and cooling period). The productivity values were then divided by the reactor volume (L) of the utilized reactor to obtain the capability of the individual reactors regarding the processability of reaction mixture [ $\text{kg reaction mixture} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]. These calculated values were finally multiplied with the measured product content (EMIM MC and BMPyr MC) in the corresponding reaction mixtures to obtain the space-time yield [ $\text{kg product} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ].

### The CBILS® Process (overview):

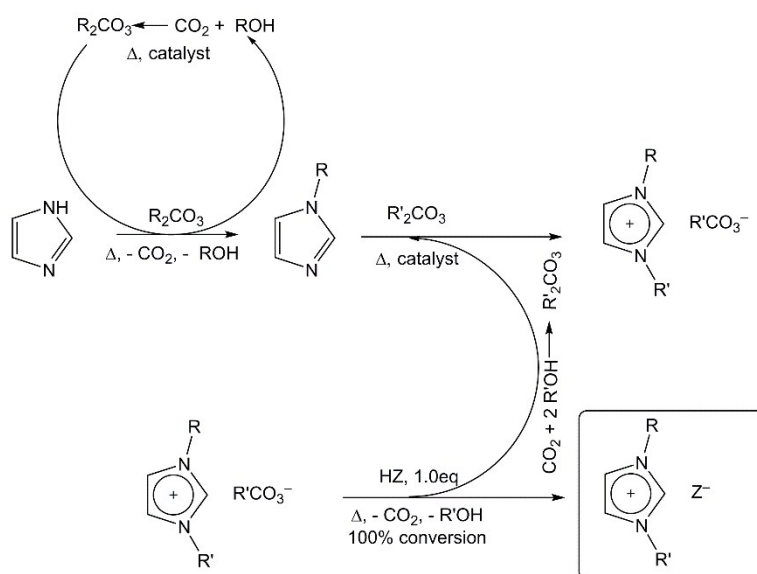


Figure 1: General concept of the Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®) route on the example of 1,3-Dialkylimidazolium ionic liquids; for details see R. S. Kalb, E. N. Stepurko, V. N. Emel'yanenko and S. P. Verevkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 31904-31913



### 3.4.7 Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids

Gabriela Gurau, Héctor Rodríguez, Steven P. Kelley, Peter Janiczek, Roland S. Kalb\*, Robin D. Rogers\*; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 12024 –12026

(DOI: 10.1002/ange.201105198; reproduced with permission by John Wiley & Sons, Inc.)

This work was first presented orally by R. Kalb at *4<sup>th</sup> Congress On Ionic Liquids* (COIL-4), 2010, Washington DC and independently the nearly identical work was presented later orally by G. Gurau at the same congress. Both parties decided to merge all results and publish jointly.

For proionic GmbH's part: R. Kalb realized the gap between the so far published CO<sub>2</sub>-uptake mechanism of 1,3-Dialkylimidazolium alkylcarboxylate based ionic liquids and the observed precipitation of a solid material. He designed, initiated and guided the experimental investigations, evaluated and interpreted the results. R. Kalb discovered the existence of a dimeric H(OAc)<sub>2</sub><sup>-</sup> anion to be the driving force for this unusual reaction. He was involved in the writing of the manuscript. His overall contribution is about 70%.



# Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids\*\*

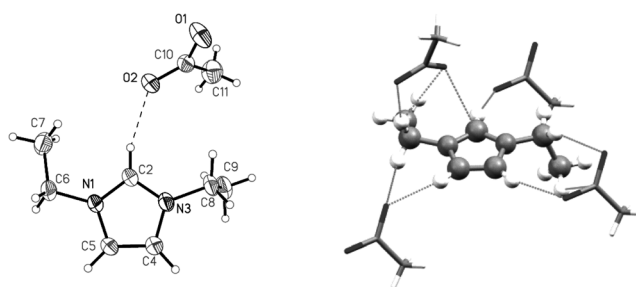
Gabriela Gurau, Héctor Rodríguez, Steven P. Kelley, Peter Janiczek, Roland S. Kalb, and Robin D. Rogers\*

Driven by increasing environmental concerns about greenhouse gas emissions (particularly carbon dioxide) and global warming, a growing amount of research has been carried out over the last decade on the use of ionic liquids (ILs), among other options, as a potential alternative to conventional processes based on aqueous amine solutions for CO<sub>2</sub> capture.<sup>[1]</sup> The tethering of an amine functional group to the cation was one of the initial possibilities investigated,<sup>[2]</sup> while more recently, absorption of CO<sub>2</sub> in ILs with amine functionality in the anion has also been reported.<sup>[3]</sup> Still, even without amine functionalization, ILs do generally dissolve CO<sub>2</sub> to a certain extent and CO<sub>2</sub> is generally much more soluble than other gases such as N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup> In most cases, solubilization of CO<sub>2</sub> in the nonfunctionalized IL occurs through physisorption, although chemisorption has been suggested for ILs with anions of remarkable basicity (e.g., carboxylate-derived anions).<sup>[5]</sup> The mechanisms proposed have typically involved an interaction between the acidic CO<sub>2</sub> and the basic anion; the only exception being a grant report by Maginn in 2005 where, to explain the absorption of CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, he used NMR results to propose the abstraction of the proton at the C(2) position of the imidazolium ring by the basic acetate anion, followed by reaction of CO<sub>2</sub> with the carbene species thus formed.<sup>[5a]</sup> Interestingly, we could not find any further reference to this mechanism in the literature and we assume the idea was not pursued due to concerns about the lack of explanation for the presence of an a priori unstable N-heterocyclic carbene in a relatively stable IL.

The weak acidity of the proton at the C(2) position of 1,3-dialkylimidazolium rings is one of the major pathways for reactivity of imidazolium species, in particular of imidazolium ILs.<sup>[6]</sup> Wang et al. made use of this to achieve an equimolar CO<sub>2</sub> capture in 1,3-dialkylimidazolium ILs by addition of a

superbase, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, with formation of the corresponding 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylate.<sup>[7]</sup> We have recently shown that the C(2) proton can be abstracted to some extent in neat 1,3-dialkylimidazolium ILs if they are paired with a basic enough anion such as acetate even in the absence of any external base.<sup>[8]</sup> For example, the carbene concentration in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>mim][OAc]) and 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([C<sub>4</sub>mim][OAc]) is high enough to enable formation of imidazole-2-chalcogenones by the direct addition of elemental chalcogens to these ILs. However, we also realized that complex anion formation (e.g., acetic acid/acetate) resulted in stabilization of the volatile acetic acid thus formed, preventing further decomposition reactions and allowing these ILs to act as stable reservoirs of carbenes for direct carbene-based chemistry. Recently reported quantum chemical calculations<sup>[9]</sup> support this concept.

Here, we report direct experimental evidence in the form of single-crystal X-ray structures of solid-state products resulting from the reaction of CO<sub>2</sub> with acetate ILs, which confirm both the reaction mechanism and the role of complex anion formation. Since to the best of our knowledge there were no reported crystal structures of 1,3-dialkylimidazolium acetate salts, we first investigated the crystal structure of 1,3-diethylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc]), an off-white crystalline solid with a melting temperature of 30 °C (Figure 1



**Figure 1.** ORTEP diagram and cation environment of [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc].<sup>[10]</sup> Thermal ellipsoids set at 50% probability.

and Supporting Information). As expected, the anion is strongly hydrogen-bonded to the C(2)-H proton (O2...H 2.16 Å), resulting in unsymmetrical C–O bond lengths in the anion (C10–O1 1.245(2) Å, C10–O2 1.258(2) Å). In the solid state there is no evidence of carbene, as also might be expected.

To explore the reactivity of the acetate ILs with CO<sub>2</sub>, we bubbled CO<sub>2</sub> through [C<sub>2</sub>mim][OAc], in a glass bubbler at

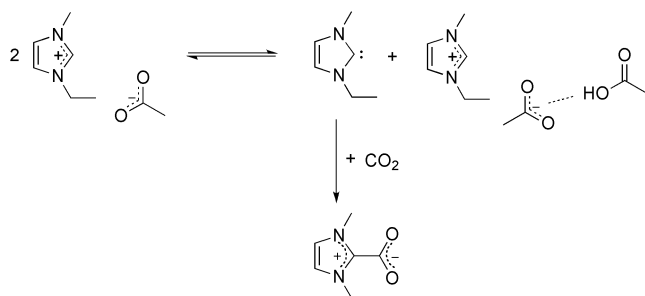
[\*] Dr. G. Gurau, S. P. Kelley, Prof. R. D. Rogers  
Department of Chemistry and Center for Green Manufacturing  
The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487 (USA)  
E-mail: RDRogers@as.ua.edu

Dr. H. Rodríguez  
Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela (Spain)  
P. Janiczek, R. S. Kalb  
Proionic GmbH Parkring 18, 8074 Grambach (Austria)

[\*\*] H.R. is grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation for support through the “Ramón y Cajal” program. We also thank Dr. Roland Fischer for providing crystallographic data.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201105198>.

atmospheric pressure and ambient temperature. After 24 h, formation of the corresponding imidazolium carboxylate, namely 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate ( $[\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$ ), could be observed by NMR spectroscopy of the clear liquid (Scheme 1). After 36 h, the liquid mixture

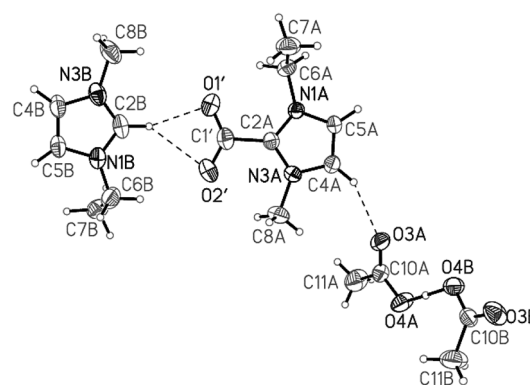


**Scheme 1.** Proposed reaction of  $\text{CO}_2$  and  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ .

became turbid, and then solidified. The smell of acetic acid was clearly noticeable after opening the bubbler at the end of the experiment (a total bubbling time of three days). Conducting this reaction in a sealed reactor led to much reduced solid yield. When the reaction was carried out at elevated pressure (20 bar) with purging, solidification was observed within 2 h, however, if water was present (1–15 wt%) the solid yields decreased with increasing water content, in agreement with previous results indicating that water inhibits the interaction of the acetate anion with the C(2)-H proton.<sup>[8]</sup> The inhibitory effect of water should be considered if a humid  $\text{CO}_2$  stream were contacted with the IL, for example in the case of potential applications for  $\text{CO}_2$  capture.

We also found analogous reactivity of  $\text{CO}_2$  with the 2:1:1 statistical mixture  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]:1,3\text{-dimethylimidazolium acetate}:[\text{C}_2\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  synthesized through a one-pot procedure (see Supporting Information for details).<sup>[11]</sup> The ratios of the imidazolium carboxylates formed corresponded to the initial ratios of the three different cations in the mixture.

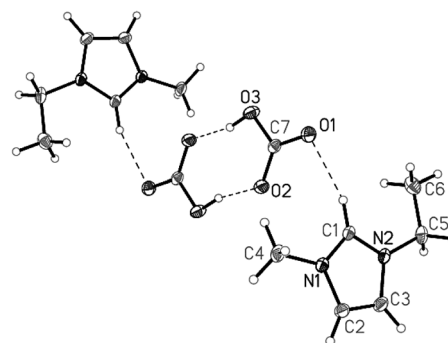
The crystalline solids isolated from these reactions proved to be remarkably hygroscopic, as well as difficult to purify from unreacted IL and acetic acid; however, single crystals of sufficient size and quality for X-ray diffraction analysis could be isolated from all of the above single IL studies. The crystal structure obtained when water is not present (Figure 2 and Supporting Information) clearly demonstrates the formation of the imidazolium carboxylate and the role of acetate in complexing acetic acid. The asymmetric unit consists of the neutral zwitterion ( $[\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$ ), the  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  cation, and an anion that can best be described as  $[\text{H}(\text{OAc})_2]^-$ . The structural features are dominated by a strong interaction between the C(2)-H proton of the cation and the carboxylate portion of the zwitterion, and a strong, symmetric interaction between two acetate anions sharing a single proton. The interpretation of the anion is supported by the corresponding C–O bond lengths which are statistically identical. This close interaction between acetic acid and acetate was observed by Johansson et al.,<sup>[12]</sup> and identified in our previous work as a



**Figure 2.** ORTEP diagram of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$ . The zwitterion and cation are disordered, modeled with the carboxylate group on C(2A) 75% of the time and on C(2B) 25% of the time.<sup>[10]</sup> Thermal ellipsoids set at 50% probability.

key factor enabling the presence of carbene species in equilibrium within stable imidazolium acetate ILs.<sup>[8]</sup>

Fast release of the absorbed  $\text{CO}_2$  was observed upon addition of water, with stirring, to the  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{H}(\text{OAc})_2]-[\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$  complex (see videos in the Supporting Information), leading to the formation of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ , which was also structurally characterized (Figure 3 and



**Figure 3.** ORTEP diagram of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$  showing two asymmetric units.<sup>[10]</sup> Thermal ellipsoids set at 50% probability.

Supporting Information). This salt was also isolated in  $\text{CO}_2$  reactions conducted in the presence of water. Previous studies have shown the dialkylimidazolium carboxylate zwitterion to react with water and acids in a similar manner; a fact now used to synthesize ILs.<sup>[13]</sup> Here, one can envision a regeneration process where water or acid can be used to both release and recover the  $\text{CO}_2$  while regenerating the IL.

The mechanism demonstrated here is consistent with the experimental data reported to date for the “absorption” of  $\text{CO}_2$  in these ILs. Shiflett et al. determined the solubility of  $\text{CO}_2$  in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ <sup>[14]</sup> and found a “saturation fraction” of  $\text{CO}_2$  in the IL, at atmospheric pressure, of almost 30 mol%, which is not far (especially taking into account that there was a substantial amount of water present in the IL sample used) from the theoretical maximum of 0.33 molar fraction that corresponds to the reaction described in Scheme 1. The authors noted a smell of acetic acid evolving from the mixture

of IL and suggested the possibility of a chemical reaction, however, just to a minor extent, giving preference to the hypothesis of formation of a complex. The increased molar fraction of CO<sub>2</sub> absorbed at higher pressures is consistent with physisorption of the gas in the resulting mixture of products. The same research group also explored the combination of CO<sub>2</sub> with [C<sub>2</sub>mim][OAc],<sup>[5b]</sup> observing again that the pressure of the gas became practically zero in the CO<sub>2</sub> molar fraction range up to approximately 0.3, and now clearly opting for the hypothesis of chemisorption.

Almost simultaneously, Carvalho et al. also explored the system CO<sub>2</sub> + [C<sub>4</sub>mim][OAc], and its interactions.<sup>[5d]</sup> Their results also seemed to point to chemisorption up to CO<sub>2</sub> molar fractions of 0.3, and on the basis of NMR results, and corroborated by ab initio calculations, they suggested a preferential interaction of the acid carbon of the CO<sub>2</sub> molecule with the carboxylate group of the acetate anion. Although their NMR spectra are not clearly interpretable from the perspective suggested in the present work, the crystal structure experimentally obtained suggests that there is an “internal” interaction of anion and cation of the IL (as for example shown in Figure 1), which results in the formation of the zwitterionic imidazolium carboxylate species.

In summary, the experimental evidence offered in this work sheds light on the interactions of 1,3-dialkylimidazolium acetate ILs with CO<sub>2</sub>, leading to a re-consideration of previous results available in the literature. Since these types of ILs and similar ones are being actively investigated in cutting-edge research fields (for instance in valorization of lignocellulosic renewable sources, production of biofuels, and carbon capture), the results presented here can be critical for a better evaluation of the behavior, possibilities, and limitations of these ILs in such fields. By extension, and taking into account that the most investigated types of ILs to date are those with a 1,3-dialkylimidazolium cation, and that there are many basic anions that can be combined with such cations, this work provides a basis for a general reconsideration of the use of these ILs for different applications. We would further reiterate that the ability of the anion to complex any formed acid, essentially acting as an internal buffer, should be factored into any consideration of the use of these ILs and serve as a reminder that the ions comprising these ILs cannot always be considered independently.

Received: July 24, 2011

Published online: October 13, 2011

**Keywords:** carbenes · carbon dioxide · chemisorption · imidazolium carboxylates · ionic liquids

- [1] a) J. Huang, T. Rüther, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 298–308; b) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459–3464.
- [2] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926–927.
- [3] a) H. Yu, Y.-T. Wu, Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z.-B. Zhang, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2385–2390; b) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116–2117.
- [4] a) C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300–5308; b) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1208–1216.
- [5] a) E. J. Maginn, *Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO<sub>2</sub> Absorbents*, DOE Report (Award Number: DE-FG26–04NT42122), January–March **2005**; b) A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, T. Foo, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16654–16663; c) M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 108–114; d) P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6803–6812.
- [6] E. Ennis, S. T. Handy, *Curr. Org. Synth.* **2007**, *4*, 381–389.
- [7] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2019–2023.
- [8] H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222–3224.
- [9] O. Holl  czki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszpr  mi, L. Nyul  sz, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.
- [10] CCDC 835945, 835946, and 835947 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).
- [11] R. D. Rogers, D. T. Daly, G. Gurau, Methods for dissolving polymers using mixtures of different ionic liquids and compositions comprising the mixtures, PCT Int. Appl. WO 2011056924A2 20110512, **2011**.
- [12] K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2972–2978.
- [13] a) N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5207–5212; b) M. Smiglak, J. D. Holbrey, S. T. Griffin, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, A. R. Katrizky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 90–98; c) R. Kalb, PCT Int. Appl. WO/052863A2, **2008**.
- [14] M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk, A. Yokozeki, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 25–31.

# Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids\*\*

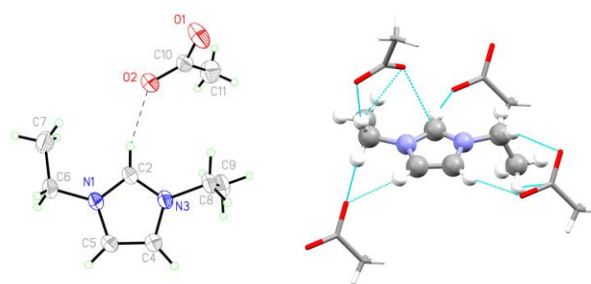
Gabriela Gurau, Héctor Rodríguez, Steven P. Kelley, Peter Janiczek, Roland S. Kalb, and Robin D. Rogers\*

Driven by increasing environmental concerns about greenhouse gas emissions (particularly carbon dioxide) and global warming, a growing amount of research has been carried out over the last decade on the use of ionic liquids (ILs), among other options, as a potential alternative to conventional processes based on aqueous amine solutions for CO<sub>2</sub> capture.<sup>[1]</sup> The tethering of an amine functional group to the cation was one of the initial possibilities investigated,<sup>[2]</sup> while more recently, absorption of CO<sub>2</sub> in ILs with amine functionality in the anion has also been reported.<sup>[3]</sup> Still, even without amine functionalization, ILs do generally dissolve CO<sub>2</sub> to a certain extent and CO<sub>2</sub> is generally much more soluble than other gases such as N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup> In most cases, solubilization of CO<sub>2</sub> in the non-functionalized IL occurs through physisorption, although chemisorption has been suggested for ILs with anions of remarkable basicity (e.g., carboxylate-derived anions).<sup>[5]</sup> The mechanisms proposed have typically involved an interaction between the acidic CO<sub>2</sub> and the basic anion; the only exception being a grant report by Maginn in 2005 where, to explain the absorption of CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, he used NMR results to propose the abstraction of the proton at the C(2) position of the imidazolium ring by the basic acetate anion, followed by reaction of CO<sub>2</sub> with the carbene species thus formed.<sup>[5a]</sup> Interestingly, we could not find any further reference to this mechanism in the literature and we assume the idea was not pursued due to concerns about the lack of explanation for the presence of an *a priori* unstable *N*-heterocyclic carbene in a relatively stable IL.

The weak acidity of the proton at the C(2) position of 1,3-dialkylimidazolium rings is one of the major pathways for reactivity of imidazolium species, in particular of imidazolium ILs.<sup>[6]</sup> Wang et al. made use of this to achieve an equimolar CO<sub>2</sub> capture in 1,3-

dialkylimidazolium ILs by addition of a superbase, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, with formation of the corresponding 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylate.<sup>[7]</sup> We have recently shown that the C(2) proton can be abstracted to some extent in neat 1,3-dialkylimidazolium ILs if they are paired with a basic enough anion such as acetate even in the absence of any external base.<sup>[8]</sup> For example, the carbene concentration in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>mim][OAc]) and 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([C<sub>4</sub>mim][OAc]) is high enough to enable formation of imidazole-2-chalcogenones by the direct addition of elemental chalcogens to these ILs. However, we also realized that complex anion formation (e.g., acetic acid/acetate) resulted in stabilization of the volatile acetic acid thus formed, preventing further decomposition reactions and allowing these IL to act as stable reservoirs of carbenes for direct carbene-based chemistry. Recently reported quantum chemical calculations<sup>[9]</sup> support this concept.

Here, we report direct experimental evidence in the form of single crystal X-ray structures of solid state products resulting from the reaction of CO<sub>2</sub> with acetate ILs, which confirm both the reaction mechanism and the role of complex anion formation. Since to the best of our knowledge there were no reported crystal structures of 1,3-dialkylimidazolium acetate salts, we first investigated the crystal structure of 1,3-diethylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc]), an off-white crystalline solid with a melting temperature of 30 °C (Figure 1 and Supporting Information). As expected, the anion is strongly hydrogen bonded to the C(2)–H proton (O2...H = 2.16 Å), resulting in unsymmetrical C–O bond lengths in the anion (C10–O1 = 1.245(2) Å, C10–O2 = 1.258(2) Å). In the solid state there is no evidence of carbene, as also might be expected.



**Figure 1.** ORTEP diagram and cation environment of [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc].<sup>[10]</sup>

To explore the reactivity of the acetate ILs with CO<sub>2</sub>, we bubbled CO<sub>2</sub> through [C<sub>2</sub>mim][OAc], in a glass bubbler at atmospheric pressure and ambient temperature. After 24 h, formation of the corresponding imidazolium carboxylate, namely 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate ([C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>]), could be observed by NMR of the clear liquid (Scheme 1). After 36 h, the

[\*] Dr. Gabriela Gurau, Steven Kelley, Prof. Robin D. Rogers  
Department of Chemistry and Center for Green  
Manufacturing  
The University of Alabama  
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)  
Fax: (+1) 205-348-0823  
E-mail: RDRogers@as.ua.edu

Dr. Héctor Rodríguez  
Department of Chemical Engineering  
University of Santiago de Compostela  
E-15782, Santiago de Compostela (Spain)

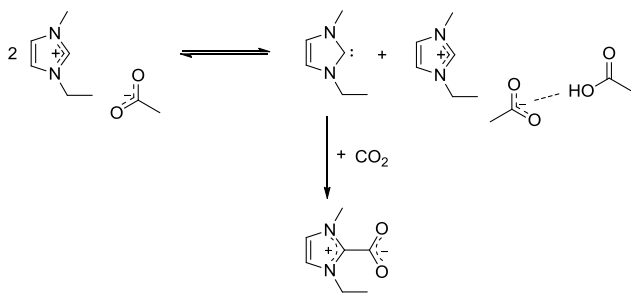
Peter Janiczek, Roland S. Kalb  
Proionic GmbH  
Parking 18, 8074 Grambach (Austria)

[\*\*] Héctor Rodríguez is grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation for support through the "Ramón y Cajal" program. We also thank Dr. Roland Fischer for providing some crystallographic data.



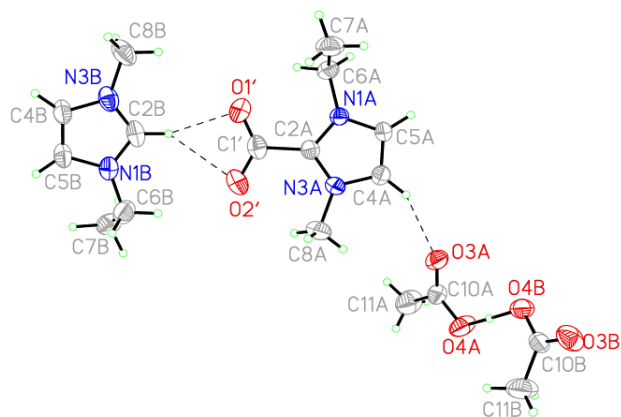
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

liquid mixture became turbid, and then solidified. The smell of acetic acid was clearly noticeable after opening the bubbler at the end of the experiment; a total bubbling time of three days. Conducting this reaction in a sealed reactor led to much reduced solid yield. When the reaction was carried out at elevated pressure (20 bar) with purging, solidification was observed within 2 h, however, if water was present (1–15 wt%) the solid yields decreased with increasing water content, in agreement with previous results indicating that water inhibits the interaction of the acetate anion with C(2)-H proton.<sup>[8]</sup>



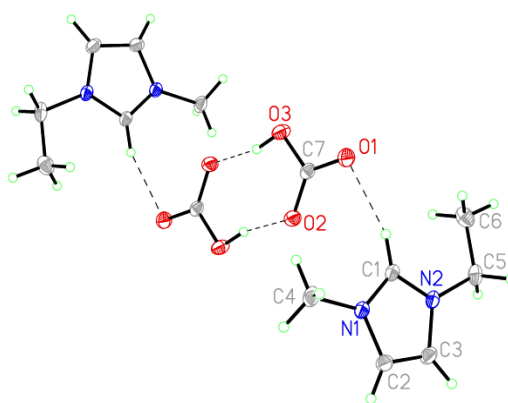
**Scheme 1.** Proposed reaction of CO<sub>2</sub> and [C<sub>2</sub>mim][OAc].

The crystalline solids isolated from these reactions proved to be remarkably hygroscopic, as well as difficult to purify from unreacted IL and acetic acid, however, single crystals of sufficient size and quality for X-ray diffraction analysis could be isolated from all of the studies above. The crystal structure obtained when water is not present (Figure 2 and Supporting Information) clearly demonstrates the formation of the imidazolium carboxylate and the role of acetate in complexing acetic acid. The asymmetric unit consists of the neutral zwitterion ([C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>]), the [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> cation, and an anion that can best be described as [H(OAc)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>. The structural features are dominated by a strong interaction between the C(2)–H proton of the cation and the carboxylate portion of the zwitterion, and a strong, symmetric interaction between two acetate anions sharing a single proton. The interpretation of the anion is supported by the corresponding C–O bond lengths which are statistically identical. This close interaction between acetic acid and acetate was observed by Johansson et al.,<sup>[11]</sup> and identified in our previous work as a key factor enabling the presence of carbene species in equilibrium within stable imidazolium acetate ILs.<sup>[8]</sup>



**Figure 2.** ORTEP diagram of [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>]. The zwitterion and cation are disordered, modelled with the carboxylate group on C2A 75% of the time and on C2B 25% of the time.<sup>[10]</sup>

Fast release of the absorbed CO<sub>2</sub> was observed upon addition of water, with stirring, to the [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>] complex (see videos in Supporting Information), leading to the formation of [C<sub>2</sub>mim][HCO<sub>3</sub>], which was also structurally characterized (Figure 3 and Supporting Information). This salt was also isolated in CO<sub>2</sub> reactions conducted in the presence of water. Previous studies have shown the dialkylimidazolium carboxylate zwitterion to react with water and acids in a similar manner; a fact now used to synthesize ILs.<sup>[12]</sup> Here, one can envision a regeneration process where water or acid can be used to both release and recover the CO<sub>2</sub> while regenerating the IL.



**Figure 3.** ORTEP diagram of [C<sub>2</sub>mim][HCO<sub>3</sub>] showing two asymmetric units.<sup>[10]</sup>

The mechanism demonstrated here is consistent with the experimental data reported to date for the ‘absorption’ of CO<sub>2</sub> in these ILs. Shiflett et al. determined the solubility of CO<sub>2</sub> in [C<sub>4</sub>mim][OAc]<sup>[13]</sup> and found a ‘saturation fraction’ of CO<sub>2</sub> in the IL, at atmospheric pressure, of almost 30 mol%, which is not far (especially taking into account that there was a substantial amount of water present in the IL sample used) from the theoretical maximum of 0.33 molar fraction that corresponds to the reaction described in Scheme 1. The authors noted a smell of acetic acid evolving from the mixture of IL and suggested the possibility of a chemical reaction, however, just to a minor extent, giving preference to the hypothesis of formation of a complex. The increased molar fraction of CO<sub>2</sub> absorbed at higher pressures is consistent with physisorption of the gas in the resulting mixture of products. The same research group also explored the combination of CO<sub>2</sub> with [C<sub>2</sub>mim][OAc],<sup>[5b]</sup> observing again that the pressure of the gas became practically zero in the CO<sub>2</sub> molar fraction range up to ca. 0.3, and now clearly opting for the hypothesis of chemisorption.

Almost simultaneously, Carvalho et al. also explored the system CO<sub>2</sub> + [C<sub>4</sub>mim][OAc], and its interactions.<sup>[5d]</sup> Their results also seemed to point to chemisorption up to CO<sub>2</sub> molar fractions of 0.3, and on the basis of NMR results, and corroborated by *ab initio* calculations, they suggested a preferential interaction of the acid carbon of the CO<sub>2</sub> molecule with the carboxylate group of the acetate anion. Although their NMR spectra are not clearly interpretable from the perspective suggested in the present work, the crystal structure experimentally obtained suggests that there is an ‘internal’ interaction of anion and cation of the IL (as for example shown in Figure 1), which results in the formation of the zwitterionic imidazolium carboxylate species.

In summary, the experimental evidence offered in this work sheds light on the interactions of 1,3-dialkylimidazolium acetate ILs



with CO<sub>2</sub>, leading to a re-consideration of previous results available in the literature. Since this type of ILs and similar ones are being actively investigated in cutting-edge research fields (for instance in valorization of lignocellulosic renewable sources, production of biofuels, and carbon capture), the results presented here can be critical for a better evaluation of the behavior, possibilities, and limitations of these ILs in such fields. By extension, and taking into account that the most investigated types of ILs to date are those with a 1,3-dialkylimidazolium cation, and that there are many basic anions that can be combined with such cations, this work provides a basis for a general reconsideration of the use of these ILs for different applications. We would further reiterate that the ability of the anion to complex any formed acid, essentially acting as an internal buffer, should be factored into any consideration of the use of these ILs and serve as a reminder that the ions comprising these ILs cannot always be considered independently.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

**Keywords:** carbene mechanism · carbon dioxide · chemisorption · imidazolium carboxylate · ionic liquid

- [1] a) J. Huang, J., T. Rüther, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 298-308; b) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459-3464.
- [2] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927.
- [3] a) H. Yu, Y.-T. Wu, Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z.-B. Zhang, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2385-2390; b) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116-2117.
- [4] a) C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300-5308; b) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1208-1216.
- [5] a) E. J. Maginn, *Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO<sub>2</sub> Absorbents*, DOE Report (Award Number: DE-FG26-04NT42122), January-March 2005; b) A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, T. Foo, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16654-16663; c) M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 108-114; d) P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6803-6812.
- [6] E. Ennis, S. T. Handy, *Curr. Org. Synth.* **2007**, *4*, 381-389.
- [7] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2019-2023.
- [8] H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222-3224.
- [9] O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi, L. Nyulászi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004-3009.
- [10] CCDC 835945, 835946, and 835947 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).
- [11] K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2972-2978.
- [12] a) N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5207-5212; b) M. Smiglak, J. D. Holbrey, S. T. Griffin, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, A. R. Katrizky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 90-98; c) R. Kalb, *PCT Int. Appl.*, WO2008/052863 A2.
- [13] M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk, A. Yokozeki, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 25-31.



1 **Entry for the Table of Contents** (Please choose one layout)

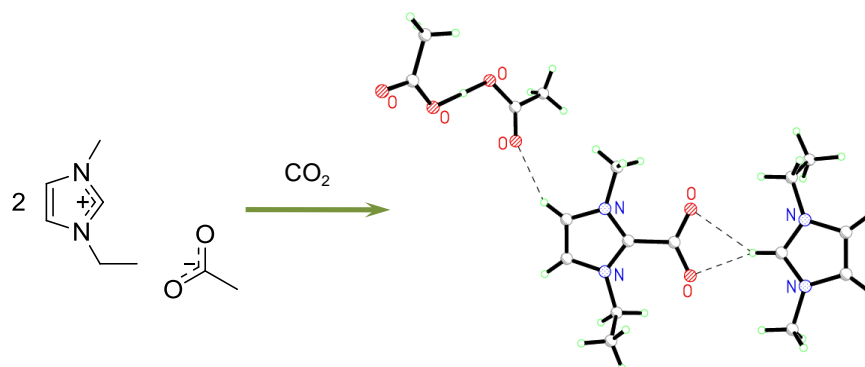
2  
3  
4  
5 Layout 2:

## ***Ionic Liquids***

Gabriela Gurau, Héctor Rodríguez,  
Steven P. Kelley, Peter Janiczek,  
Roland S. Kalb, and Robin D. Rogers\*

Page – Page

Demonstration of Chemisorption of  
Carbon Dioxide in 1,3-  
Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids



Crystallographic analyses confirm the chemical reaction of CO<sub>2</sub> with carbene present in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids and the supporting role of the acetate anion.

## Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids

*Gabriela Gurau, Héctor Rodríguez, Steven P. Kelley, Peter Janiczek, Roland S. Kalb, and Robin D. Rogers*

### **Supporting Information** **Experimental details**

Table of contents:

• Materials .....	S1
• Synthesis of 1,3-diethylimidazolium acetate ([C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> im][OAc]).....	S2
• Characterization of the reacted mixture in the experiments of bubbled CO <sub>2</sub> through [C <sub>2</sub> mim][OAc] at ambient conditions .....	S2
• Characterization of the reacted mixture in the experiments of bubbled CO <sub>2</sub> through a 2:1:1 statistical mixture of 1-ethyl-3-methyl-([C <sub>2</sub> mim]), 1,3-diethyl-([C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> im]), and 1,3-dimethylimidazolium ([C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im]) acetate at elevated pressure.....	S2
• Reaction of CO <sub>2</sub> and [C <sub>2</sub> mim][OAc] at elevated pressure (20 bar) and as a function of water content .....	S3
• Reaction of [C <sub>2</sub> mim][H(OAc) <sub>2</sub> ][C <sub>2</sub> mim <sup>+</sup> -COO <sup>-</sup> ] with water - video recordings .....	S4
• Crystallographic Data and Packing Diagrams .....	S4

#### Materials

The ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate was purchased from Iolitec GmbH with a nominal purity higher than 95 %, or synthesized using the CBILS<sup>®</sup> route.<sup>[1]</sup> The ionic liquid 1,3-diethylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc]) and the 2:1:1 statistical mixture of 1-ethyl-3-methyl-([C<sub>2</sub>mim]), 1,3-dimethylimidazolium- ([C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]), 1,3-diethylimidazolium- ([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im]) acetate were synthesized by reacting formaldehyde solution (Fluka, 37 wt% in water), ethylamine solution (Sigma Aldrich, 70 wt% in water), methylamine solution (Sigma Aldrich 40 wt% in water), glyoxal solution (Sigma Aldrich, 40 wt% in water), and glacial acetic acid (Sigma Aldrich), following a recipe analogous to that described elsewhere.<sup>[2]</sup> [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc] single crystals of sufficient size and quality for X-ray diffraction analysis were isolated from a commercial material purchased from BASF. [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>] and [C<sub>2</sub>mim][HCO<sub>3</sub>]-single crystals of sufficient size and quality for X-ray diffraction analysis were isolated directly from the reaction mixtures. All the ionic liquids were dried prior to use, under high vacuum (ca. 0.5 mbar) at ca. 60 °C, for at least 24 h. The chemical structures of the desired products, as well as the absence of significant levels of organic impurities, were checked by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The water content of all samples was found to be lower than 600 ppm by Karl-Fischer titration.

### Synthesis of 1,3-diethylimidazolium acetate

Aqueous formaldehyde (37 %) (99.6 mL, 1.33 mol) was cooled in a 500 mL round bottom flask in an ice-salt bath. Aqueous ethylamine (70 %) (107.73 mL, 1.33 mol) was added dropwise. The mixture was stirred for 30 min, followed by the addition of aqueous ethylamine (70 %) (107.73 mL, 1.33 mol), while maintaining the temperature below 5 °C. Glacial acetic acid (99-100 %) (76.26 mL, 1.33 mol) was added in small portions while keeping the reaction temperature below 0 °C. After the addition was complete, aqueous glyoxal (40 %) (152.13 mL, 1.33 mol) was added dropwise and the resulting mixture was allowed to reach room temperature and stir for 1.5 days. The mixture was extracted with ethyl acetate to remove any unreacted starting materials, and the water was removed under reduced pressure, yielding a light orange solution which was purified as described in the literature.<sup>[3]</sup> After purification, 202 g (82 % yield) of a faint yellow liquid was obtained (98 % purity by <sup>1</sup>H NMR). The <sup>1</sup>H NMR spectrum confirmed the formation of the desired imidazolium salt. The reaction time can be reduced by increasing the temperature of the process, even though this will yield a darker mixture which will require successive purification. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 9.91 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 4.23 (q, *J* = 7.31 Hz, 4H), 1.63 (s, 3H), 1.42 (t, *J* = 7.31 Hz, 6H).

### Characterization of the reacted mixture in the experiments of CO<sub>2</sub> bubbled through [C<sub>2</sub>mim][OAc] at ambient conditions

The identity of the mixture of products resulting from the bubbling of CO<sub>2</sub> through [C<sub>2</sub>mim][OAc], as described in the main manuscript, was confirmed by NMR. It was found to be consistent with the formation of the adduct [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>] and the existence of acetic acid, in addition to unreacted [C<sub>2</sub>mim][OAc]. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 10.71 (br, 0.3H, AcOH), 10.40 (s, 1H, NCHN, [C<sub>2</sub>mim][OAc]), 7.18 (2H, NCHCHN, [C<sub>2</sub>mim][OAc]), 7.05 (d, 0.2H, NCHCHN, [C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>]), 7.00 (d, 0.2H, NCHCHN, [C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>]), 4.19 (q, 0.4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, [C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>]), 3.91 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, [C<sub>2</sub>mim][OAc]), 3.69 (s, 0.6H, NCH<sub>3</sub>, [C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>]), 3.60 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>, [C<sub>2</sub>mim][OAc]), 1.50 (s, 3.6H, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> and CH<sub>3</sub>COOH), 1.14-1.03 (m, 3.6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, [C<sub>2</sub>mim][OAc] and [C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>]); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 177.3, 155.6, 142.3, 139.7, 124.9, 123.5, 122.7, 121.7, 120.5, 45.4, 45.1, 37.5, 36.3, 25.1, 16.3, 15.8.

### Characterization of the reacted mixture in the experiments of bubbled CO<sub>2</sub> through a 2:1:1 statistical mixture of 1-ethyl-3-methyl-([C<sub>2</sub>mim]), 1,3-diethyl-([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im]), and 1,3-dimethylimidazolium ([C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]) acetate at elevated pressure

The identity of the mixture of products resulting from the bubbling of CO<sub>2</sub> through a 2:1:1 statistical mixture of 1-ethyl-3-methyl-([C<sub>2</sub>mim]), 1,3-diethyl-([C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im]), and 1,3-dimethylimidazolium ([C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]) acetate as described in the main manuscript, was confirmed by NMR. It was found to be consistent with the formation of the adducts [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>], [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>], [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>] and the existence of acetic acid, in addition to unreacted statistical mixture. Due to the complexity of the NMR interpretation, we denoted the protons corresponding to zwitterions mixture as “ZWM” and the starting statistical mixture as “SM”. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm) = 10.11 (s, 0.5H, NCHN, SM), 10.02 (s, 1H, NCHN, SM), 9.91 (s, 0.5H, NCHN, SM), 7.91-7.78 (m, 4H, NCHCHN, SM), 7.67-7.56 (m, 1H, NCHCHN, ZWM), 4.49-4.18 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SM + ZWM), 3.98-3.87 (NCH<sub>3</sub>, SM +

ZWM), 1.58 (s, 7H,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , SM + ZWM), 1.44 (t,  $J = 7.31$  Hz, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , SM), 1.43 (t,  $J = 7.31$  Hz, 3H), 1.43 (t,  $J = 7.31$  Hz, 1.2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , ZWM)  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta(\text{ppm}) = 177.2, 155.6, 142.3, 139.7, 124.9, 123.53, 122.7, 121.7, 120.5, 45.4, 45.1, 37.5, 36.3, 25.1, 16.3, 15.8$ .

#### Reaction of $\text{CO}_2$ and $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ at elevated pressure (20 bar) and as a function of water content

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  was mixed with different amounts of water, between 1 and 15 wt%. The numbers on the vials indicate the approximate amount of water initially present and verified by Karl-Fischer titration. The water content of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  was also determined by Karl-Fischer titration, being 0.265 wt%. With excess water addition to a small amount of solid, some gas evolution was observed (Figure S.1). Gas evolution increased with increasing the surface area of the sample (by using a spatula, or magnetic stirring). The melting point of the crystal from the sample with 0.265wt% water was determined to be in the range 40-45 °C.



**Figure S.1:** Resulting products from the reaction of  $\text{CO}_2$  with  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  at 20 bar, as a function of water content (*left*), and excess water effect on  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$  (*right*).

Table S.1. Initial and final water contents, as well as final  $\text{CO}_2$  mass fraction and solidification time, in the experiments of reaction of  $\text{CO}_2$  with  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  at 20 bar as a function of water content.

Approximate initial water content (wt%)	Initial water content (Karl-Fischer) (wt%)	Final water content (Karl-Fischer) (wt%)	Mass fraction $\text{CO}_2$ (g/g solution)	Solidification time (h)
'0'	0.265	Not measured	0.095	2
~1	1.3	completely solidified	0.084	2
~3	3.4	completely solidified	0.079	2
~5 <sup>a</sup>	5.2	3.1		overnight
~8 <sup>a</sup>	7.7	7		6
~10 <sup>a</sup>	10.1	10		6
~15 <sup>a</sup>	15.2	9.1		overnight

<sup>a</sup> Water content of the liquid phase.

### Reaction of [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>] with water – video recordings

Slow gas evolution was observed when water was added to [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>] crystals. The rate of gas evolution can be increased by increasing the reaction surface (with the aid of magnetic stirring) (see Gurau et al Reaction of CO<sub>2</sub> with CnmimOAc –video #1). When the liquid phase from sample 8 was reacted with water, gas evolution took place very fast. The same fast rate of gas evolution was observed when water was added to a magnetically stirred solution of [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>]/[C<sub>2</sub>mim][OAc] (vial 8) (see Gurau et al Reaction of CO<sub>2</sub> with CnmimOAc -video #2).

### Crystallographic Data and Packing Diagrams

Single crystal X-ray diffraction data were collected on a Bruker Apex II diffractometer with a CCD area detector using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. Data were collected through omega scans at 173 K, integrated with Bruker SAINT, and an absorption correction was performed using Bruker AXScale.<sup>[4]</sup> Structure solution was carried out using the SHELXTL suite from Bruker.<sup>[5]</sup> Intermolecular contacts and packing diagrams were made using Mercury.<sup>[6]</sup>

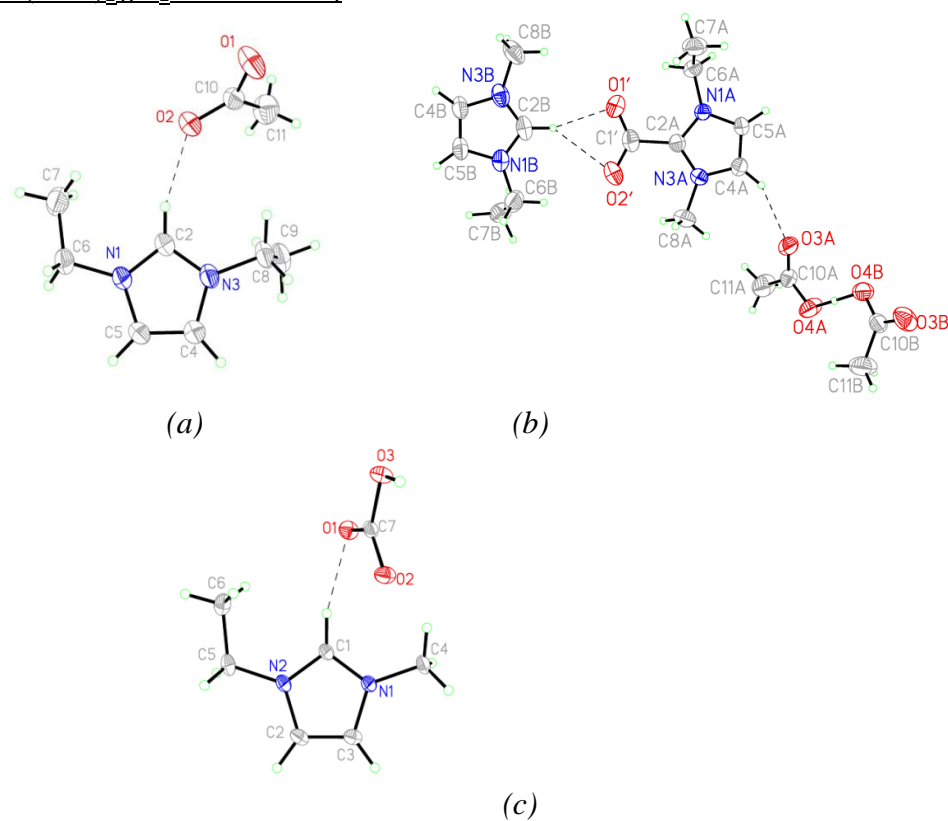
The crystal structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least squares refinement on  $F^2$ . In all structures non-hydrogen atoms were located from the difference map and refined anisotropically. Both conformations of the disordered –COO group in [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>] were located from the difference map and the occupancies were fixed at 75% and 25%. The O–H–O hydrogen atom in [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>] and the C2 hydrogen atom in [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][CH<sub>3</sub>COO] were located from the difference map and the coordinates were allowed to refine freely while the thermal parameters were constrained to ride on the carrier atom. The hydrogen atoms on C1 and O3 in [C<sub>2</sub>mim][HCO<sub>3</sub>] were located from the difference map and refined isotropically without constraints. All other hydrogen atoms were placed in calculated positions. The coordinates of the non-methyl hydrogen atoms in [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc] were allowed to refine and all other hydrogen atoms were refined to ride on their carrier atoms.

**Crystal data for [C<sub>2</sub>mim][H(OAc)<sub>2</sub>][C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>–COO<sup>–</sup>]:** C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>,  $M = 374.83$ , Triclinic, space group = P-1,  $a = 9.2937(9)$  Å,  $b = 10.3801(9)$  Å,  $c = 11.7681(9)$  Å,  $\alpha = 115.781(5)^\circ$ ,  $\beta = 90.620(5)^\circ$ ,  $\gamma = 94.268(5)^\circ$ ,  $V = 1018.25(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 173$  K,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $R_1 > 2\sigma = 0.0408$ ,  $wR^2$  for all reflections = 0.1119

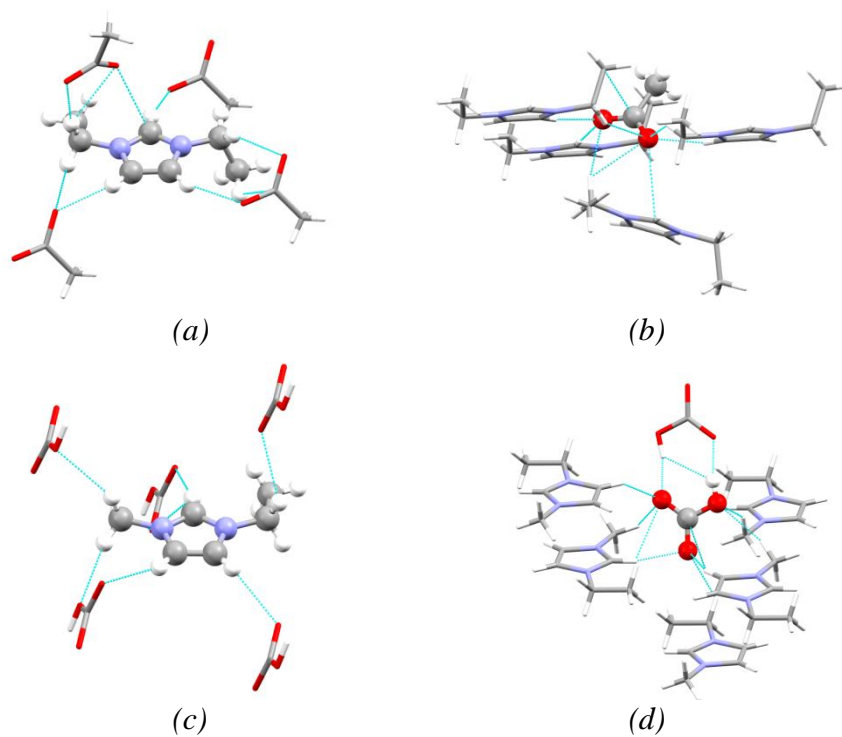
**Crystal data for [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][OAc]:** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $M = 184.24$ , Monoclinic, space group = P2<sub>1</sub>/n,  $a = 7.320(2)$  Å,  $b = 17.244(4)$  Å,  $c = 8.344(2)$  Å,  $\beta = 104.372(13)^\circ$ ,  $V = 1020.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 173$  K,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $R_1 > 2\sigma = 0.0599$ ,  $wR^2$  for all reflections = 0.1856

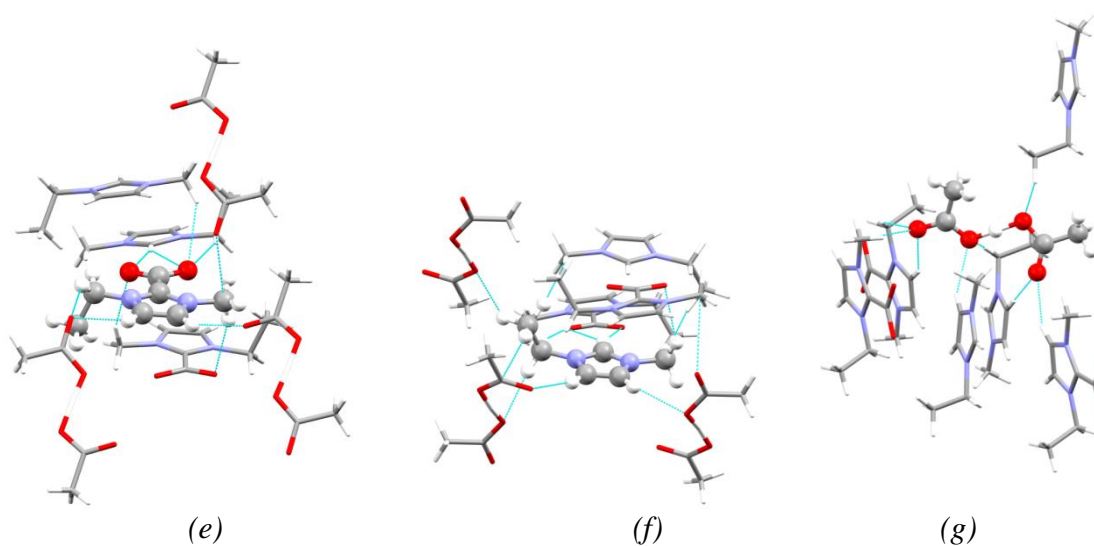
**Crystal data for [C<sub>2</sub>mim][HCO<sub>3</sub>]:** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $M = 172.19$ , Triclinic, space group = P-1,  $a = 7.430(2)$  Å,  $b = 7.505(2)$  Å,  $c = 8.123(2)$  Å,  $\alpha = 90.773(8)^\circ$ ,  $\beta = 100.923(8)^\circ$ ,  $\gamma = 109.369(8)^\circ$ ,  $V = 418.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 100$  K,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $R_1 > 2\sigma = 0.0386$ ,  $wR^2$  for all reflections = 0.1087

Crystal structure and packing of  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$ ,  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ , and  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$

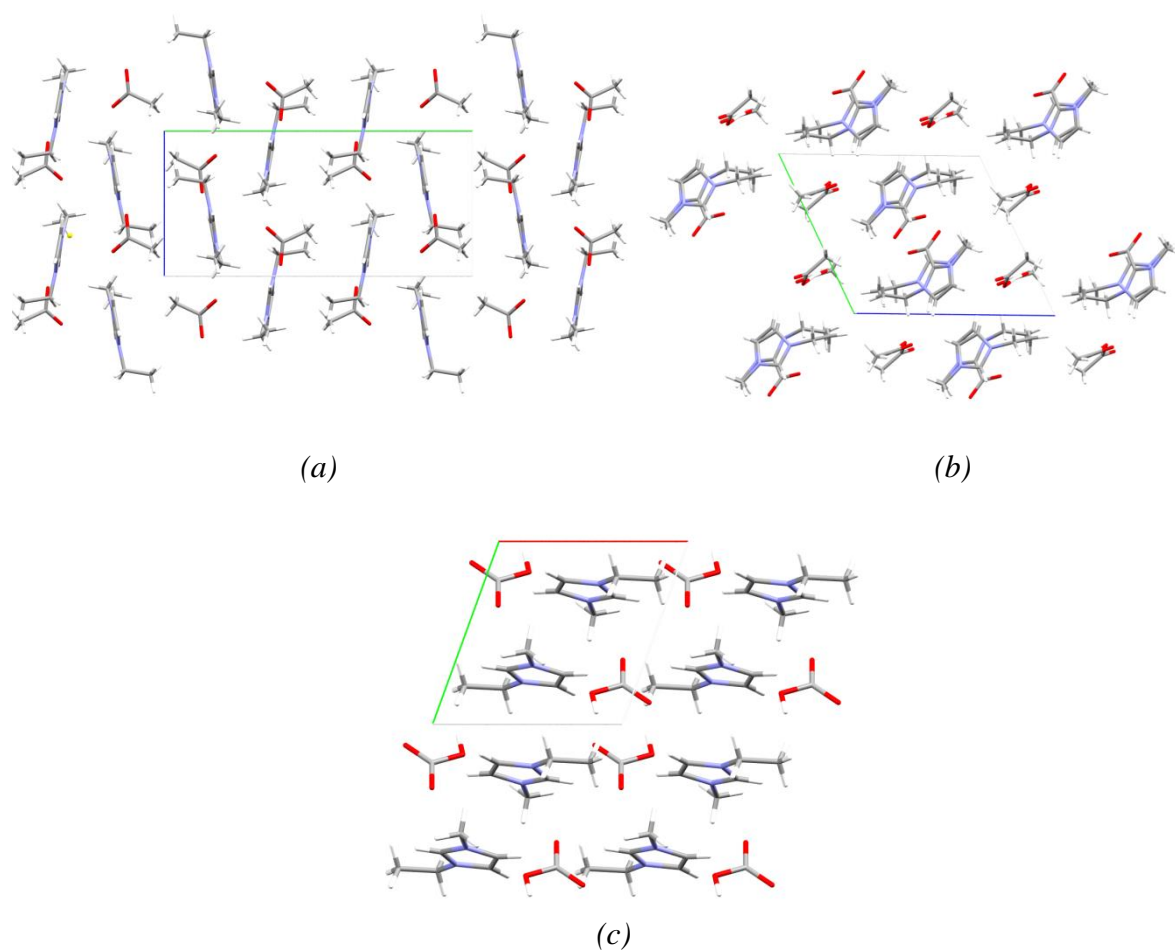


**Figure S.2.** ORTEP diagrams of  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$  (a),  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C}_2\text{mim}^+-\text{COO}^-]$  (b), and  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$  (c)





**Figure S.3:** *Top:* Environment around cation (a) and anion (b) in  $[\text{C2C2im}][\text{OAc}]$ . *Center:* Environment around cation (c) and anion (d) in  $[\text{C2mim}][\text{HCO}_3]$ . *Bottom:* Environment around zwitterion (e), cation (f), and anion (g) in  $[\text{C2mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C2mim}^+-\text{COO}^-]$ .



**Figure S.4:** Packing diagrams down  $a$  axis for  $[\text{C2C2im}][\text{OAc}]$  (a) and  $[\text{C2mim}][\text{H}(\text{OAc})_2][\text{C2mim}^+-\text{COO}^-]$  (b); packing down  $c$  axis for  $[\text{C2mim}][\text{HCO}_3]$  (c).

## REFERENCES:

---

- [1] R. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotshan, M. Schlech, W. Staber, WO2005021484, **2005**.
- [2] a) A. J. Arduengo, III, *US Pat.*, 5 077 414, **1991**; b) R. X. Ren, V. R. Koch, *US Pat.*, 7 253 289, **2007**.
- [3] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 758.
- [4] *APEX 2 AXScale and SAINT*, version 2010; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI (accessed 11-08-2010).
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [6] C. F. Macrae, J. I. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466.



#### **3.4.8 Thermochemistry of ammonium based ionic liquids: Tetra-alkyl ammonium nitrates – Experiments and computations**

Sergey P. Verevkin, Vladimir N. Emel'yanenko, Ingo Krossing, Roland Kalb; *J. Chem. Thermodynamics* 51, **2012**, 107–113

(DOI: 10.1016/j.jct.2012.02.035; reproduced with permission by Elsevier Ltd.)

R. Kalb synthesized highly pure substances and was involved in the evaluation and discussion. His overall contribution is about 30%.





(This is a sample cover image for this issue. The actual cover is not yet available at this time.)

This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jct](http://www.elsevier.com/locate/jct)

# Thermochemistry of ammonium based ionic liquids: Tetra-alkyl ammonium nitrates – Experiments and computations

Sergey P. Verevkin<sup>a,\*</sup>, Vladimir N. Emel'yanenko<sup>a</sup>, Ingo Krossing<sup>b</sup>, Roland Kalb<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg. 1, 18059 Rostock, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg, Germany

<sup>c</sup> Proionic Production of Ionic Substances GmbH, Parkring 18, Trakt H/1, A-8074 Grambach bei Graz, Austria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 April 2011

Received in revised form 4 July 2011

Accepted 29 February 2012

Available online 9 March 2012

### Keywords:

Ionic liquids

Combustion calorimetry

Enthalpy of formation

Enthalpy of vaporization

Enthalpy of fusion

Solution calorimetry

Enthalpy of solution

Differential scanning calorimetry

First-principles calculations

## ABSTRACT

In this work data of the molar enthalpies of formation of the ionic liquids  $[R_4N][NO_3]$  were measured by means of combustion calorimetry. The thermal behavior of  $[R_4N][NO_3]$  was studied using differential scanning calorimetry. First-principles calculations of the enthalpy of formation in the gaseous phase have been performed for the ionic species using the G3(MP2) theory. Enthalpies of formation of aqueous tetra-alkyl ammonium ions  $\Delta_f H_m^\circ ([R_4N]^+_{(aq)})$  derived in this work are useful for prediction thermochemical properties of the ammonium based ionic liquids.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) have attracted much attention due to widespread potential for practical applications such as heat transfer and storage medium in solar thermal energy systems as well as for many areas such as fuel cells, rechargeable batteries and “green solvents”. Quaternary ammonium cations form ILs with various anions. Because of the variety of side chains that can be connected to the central N<sup>+</sup>, many quaternary ammonium ILs could be prepared to “tune” the physical properties such as melting point, water miscibility, conductivity and viscosity by selection and modification of the anion and cation of the IL.

Tetra-alkyl ammonium ILs are one of the key compounds to clarify the structure of aqueous solution and the nature of hydrophobic solute-solvent interaction as well as for study of a thermodynamics of transfer of ions from water to other solvents [1]. Moreover, tetra-n-alkyl ammonium compounds form the clathrate hydrate crystals below ambient temperature without applying

high pressures. This fact suggests the ammonium ions with long alkyl chains have a strong tendency to enable the surrounding water molecules to form the clathrate-like structure even in aqueous solution. Regarded for many years as harmful by the oil and gas industry because of their tendency to plug pipelines, clathrate hydrates are now considered propitious for various applications. They may be used for gas capture, storage, separation, and transportation, and the gas hydrates naturally found in deep seas and permafrost may provide large amounts of methane [2].

Experimental data on thermodynamic properties of ionic liquids are scarce [3–7,11]. These quantities are required for the validation and development of the molecular modeling and first-principles methods towards this new class of solvents. In this work we report the measurements (oxygen combustion calorimetry) of molar enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr), of the ammonium based ionic liquids – tetra-methyl ammonium nitrate ( $[Me_4N][NO_3]$ ); tetra-ethyl ammonium nitrate ( $[Et_4N][NO_3]$ ), and tetra-butyl ammonium nitrate ( $[Bu_4N][NO_3]$ ). The gaseous enthalpies of formation of the ionic liquids were obtained from first-principles calculations using the G3(MP2) method. The enthalpies of formation  $\Delta_f H_m^\circ$  (aq) of the aqueous cations  $[Me_4N]^+$ ,  $[Et_4N]^+$  and  $[Bu_4N]^+$  were evaluated by using  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr) of  $[R_4N][NO_3]$  measured in this work and solution enthalpies  $\Delta_{sol} H_m^\circ$  of  $[R_4N][NO_3]$  taken from reference [7].

\* Corresponding author. Address: Faculty of Interdisciplinary Research, Department “Science and Technology of Life, Light and Matter”, University of Rostock, Rostock, Germany. Tel.: +49 381 498 6508; fax: +49 381 498 6524.

E-mail address: [sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:sergey.verevkin@uni-rostock.de) (S.P. Verevkin).

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials and chemicals

The samples of the ammonium based ionic liquids  $[R_4N][NO_3]$ : tetra-methyl ammonium nitrate [1941-24-8], tetra-ethyl ammonium nitrate [1941-26-0], and tetra-butyl ammonium nitrate [1941-27-1] used for the experiments were prepared and purified by *proionic Production of Ionic Substances GmbH* (Austria). Prior to using the samples were subjected to vacuum evaporation at 333 K and  $10^{-2}$  mbar for more than 24 h to reduce possible traces of solvents and moisture. Purities of all samples  $[R_4N][NO_3]$  were >99.5%. The residual water contents in all  $[R_4N][NO_3]$  were determined by Karl Fischer titration shortly before the combustion experiments. An appropriate correction for water content in the sample was applied when the combustion results were evaluated. We used Mettler DL35 Karl Fischer Titrator with Hydranal Composite 2, Hydranal Methanol Dry and Hydranal Eichstandard 5.0 (Riedel-de Haen). Samples of the ILs were kept and handled under nitrogen stream.

### 2.2. Thermochemical measurements. Combustion calorimetry

An isoperibol static bomb calorimeter was used for the measurement of energies of combustion of  $[R_4N][NO_3]$ . Results are presented in tables 1 and S1 to S3 (supporting information). The detailed procedure has been described previously.<sup>3</sup> The combustion products were examined for carbon monoxide (Dräger tube) and unburned carbon, but none was detected. The energy equivalent of the calorimeter  $\varepsilon_{\text{calor}} = 14816.0 \pm 0.9 \text{ J K}^{-1}$  was determined with a standard reference sample of benzoic acid (sample SRM 39j, NIST). Correction for nitric acid formation was based on the titration with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH (aq). For converting the energy of the actual bomb process to that of the isothermal process, and reducing to standard states, the conventional procedure [8] was applied. Values of the standard specific energies of combustion  $\Delta_c u^\circ$ , together with the necessary auxiliary quantities, are given in tables S1 to S3 and S4 (electronic supporting information). All three compounds under study were not sufficiently hygroscopic to require encapsulation of the tablets, but it was necessary to add polyethylene pieces as the auxiliary compound to insure completeness of combustion. To derive the molar standard enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ , from the standard molar enthalpy of combustion,  $\Delta_c H_m^\circ$ , molar enthalpies of formation of  $H_2O(l)$  and  $CO_2(g)$  were used, as assigned by CODATA [9]. Experimental results for  $[R_4N][NO_3]$  are given in table 1. The total uncertainty was calculated according to the guidelines presented by Olofsson [10]. The uncertainty assigned to  $\Delta_f H_m^\circ$  is twice the overall standard deviation and includes the uncertainties from calibration, from the combustion energies of the auxiliary materials, and the uncertainties of the enthalpies of formation of the reaction products  $H_2O$  and  $CO_2$ .

### 2.3. Phase transitions in the solid state: DSC-measurements

The thermal behavior of  $[R_4N][NO_3]$  including phase transitions and enthalpies of fusion were studied with a computer controlled differential scanning calorimeter Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC. For all measurements, an empty pan was used as reference. The fusion temperature and enthalpy were determined as the peak onset temperature and by using a straight baseline for integration, respectively. The temperature and heat flow rate scale of the DSC was calibrated by measuring high-purity indium ( $T_0 = 429.8 \text{ K}$  and  $\Delta H_{\text{ref}} = 28.4 \text{ J g}^{-1}$ ). The thermal behavior of the specimen was investigated at heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . The uncertainty for temperature is  $\pm 0.5 \text{ K}$  and for enthalpy of fusion  $\pm 1 \text{ J g}^{-1}$ . The DSC measurements on the sample of  $[R_4N][NO_3]$  were repeated twice and values agreed within the experimental uncertainties  $\pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the enthalpy of fusion and  $\pm 0.5 \text{ K}$  for the melting temperature. Results of our DSC studies together with the available data from the literature are collected in table 2.

### 2.4. First-principles calculations

Standard first-principles molecular orbital calculations were performed using the Gaussian 03 Rev.04 program package [18]. Conformation analysis of the IL was performed using B3LYP/6-31+G(d,p) with help of the procedure developed in our previous work [3]. Optimized structure, and energy of the most stable conformer of the ionic pair was further obtained using the G3(MP2) composite method. The enthalpy values of  $[R_4N][NO_3]$  at  $T = 298.15 \text{ K}$  were evaluated according to standard thermodynamic procedures [19].

## 3. Results and discussion

Generally, the enthalpy of formation in the gaseous phase of any compound is made up of two contributions:

$$\Delta_f H_m^\circ(g) = \Delta_f H_m^\circ(l) + \Delta_f^\circ H_m^\circ(g) \quad (1)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(l) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) + \Delta_{\text{cr}}^\circ H_m^\circ \quad (2)$$

where  $\Delta_f H_m^\circ$  is the enthalpy of formation in the gas, crystalline or liquid state;  $\Delta_{\text{cr}}^\circ H_m^\circ$  is the enthalpy of sublimation, and  $\Delta_f^\circ H_m^\circ$  is the enthalpy of vaporization. In the current study we derived these properties from thermochemical measurements as follows.

### 3.1. Enthalpies of formation from combustion calorimetry

Results of combustion experiments on  $[R_4N][NO_3]$  are summarized in table 1 as well as in the supporting information. The values of the standard specific energy of combustion,  $\Delta_c u^\circ$ , the standard molar enthalpy of combustion,  $\Delta_c H_m^\circ$ , and the standard molar enthalpy of formation in the crystalline state  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$  were based on the reactions:

**TABLE 1**  
Thermochemical data at  $T = 298 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ) for compounds studied in this work (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Compounds 1	$\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})^a$ 2	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ 3	$\Delta_f H_m^\circ(l)^b$ 4	$\Delta_f H_m^\circ(g)^c$ 5	$\Delta_f^\circ H_m^\circ$ 6
Tetra-methyl Ammonium nitrate	$-2960.5 \pm 0.9$	$-331.0 \pm 4.2$ [11]– $-331.8 \pm 1.0$ [7]– $-328.5 \pm 1.1^a$ ( <b><math>-330.3 \pm 1.0</math></b> ) <sup>e</sup>	$-302.1 \pm 0.7$	$-150.0 \pm 2.6$	$152.1 \pm 2.7$
Tetra-ethyl ammonium nitrate	$-5573.4 \pm 3.4$	$-428.5 \pm 4.0$ [7]– $-433.0 \pm 3.6^a$ ( <b><math>-431.0 \pm 2.7</math></b> ) <sup>e</sup>	$-407.4 \pm 2.7$	$-246.2 \pm 1.9$	$161.2 \pm 3.3$
Tetra-butyl ammonium nitrate	$-10840.9 \pm 3.2$	$-600.2 \pm 3.9^a$	$-591.8 \pm 3.9$	$-433.9 \pm 1.0$	$157.9 \pm 4.0$

<sup>a</sup> From combustion experiments, this work.

<sup>b</sup> From table 3.

<sup>c</sup> Calculated using the G3(MP2) method (see table 4).

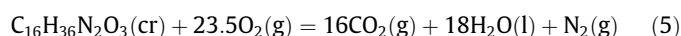
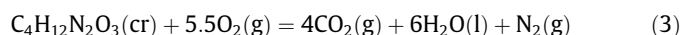
<sup>d</sup> Calculated as the difference between column 5 and 4 in this table.

<sup>e</sup> The average was calculated as weighted value according to the procedure developed by Grossman et al. [47].

TABLE 2

Results from DSC study: enthalpies of phase transitions,  $\Delta H_m^{\text{tr}}$  at  $T_{\text{tr}}$  and enthalpies of fusion,  $\Delta_{\text{cr}}^l H_m$ , at  $T_{\text{fus}}$ .

Compounds	Phase transition			Melting		
	$T_{\text{ongoing}}$ (K)	$T_{\text{peak}}$ (K)	$\Delta H_m^{\text{tr}}(T_{\text{tr}})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$T_{\text{ongoing}}$ (K)	$T_{\text{peak}}$ (K)	$\Delta_{\text{cr}}^l H_m(T_{\text{fus}})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Tetra-methyl ammonium nitrate	292 [14]		1.7 [14]	683 [12]		37.2 <sup>b</sup>
	300 [14]		17.2 [14]			
	299.6 <sup>a</sup>		17.2 <sup>a</sup>			
Tetra-ethyl ammonium nitrate	365.7 <sup>a</sup>	371.5 <sup>a</sup>	10.8 <sup>a</sup>	553(dec) [16]		30.1 <sup>b</sup>
Tetra-butyl ammonium nitrate	359.8 <sup>a</sup>	361.4 <sup>a</sup>	0.2 <sup>a</sup>	388.4 <sup>a</sup>	391.1 <sup>a</sup>	14.3 <sup>a</sup>
		362.3 [15]	0.2	389.3 [15]		15.6 [15]
				392.2 [13]		

<sup>a</sup> From DSC experiments, this work.<sup>b</sup> Calculated using the modified<sup>17</sup> Walden's rule:  $\Delta_{\text{cr}}^l H_m(T_{\text{fus}}) = 54.4 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot T_{\text{fus}} \text{ (K)}$ .

$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$  of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  has been obtained from the enthalpic balance according to equations (3)–(5) and the Hess's law.

### 3.2. Thermal behaviour and enthalpies of phase transition of $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$

The tetra-methyl ammonium nitrate crystal showed a sharp phase transition at 283 K and a faint anomaly in the heating run at 428 K [20]. The following phase sequence has been observed by DSC:

phase III (292 K) → phase II(300 K) → phase I

The phase transitions,  $\Delta H_m^{\text{tr}}$ , values are 1.7 kJ mol<sup>-1</sup> for phase III → II transition and 17.2 kJ mol<sup>-1</sup> for phase II → I transition [14] (see table 3). The crystal structure of tetra-methyl ammonium nitrate at 303 K is tetragonal  $D_{4h}$  [7] ( $P4/nmm$ ) with  $Z = 2$  and the nitrate ions are disordered [14,21]. Tetra-methyl ammonium nitrate begins to decompose at 636 K in conditions of the TGA measurements [22]. Nevertheless, the temperature of melting of 683 K was reported by Le Roux [12]. In our DSC experiments with tetra-methyl ammonium nitrate we have failed to measure its enthalpy of fusion due to decomposition around the melting point. In DSC study of tetra-ethyl ammonium nitrate we detected only the phase transition  $\Delta H_m^{\text{tr}}$  at 365.7 K and we observed the decomposition around the melting point. The temperature dependence of the DSC signal for tetra-butyl ammonium nitrate crystal showed a very small phase transition at 359.8 K with the  $\Delta H_m^{\text{tr}} = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  following by melting at 388.4 K with the fusion enthalpy  $\Delta_{\text{cr}}^l H_m = 14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; this results are in acceptable agreement with the available in the literature DSC study [15] (see table 3). The rapid-scan TG-FTIR thermolysis studies of tetra-butyl

ammonium nitrate [23] revealed that the first gas products were detected at 643 K. These products were triethylamine and ethyl nitrate which are straightforward thermolysis products of tetra-butyl ammonium nitrate.

### 3.3. Determination of the liquid phase enthalpies of formation of $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$

Enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ , of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  derived from the combustion experiments are referred to the crystalline state at the reference temperature  $T = 298 \text{ K}$ . However, using equation (2) we are able to calculate the standard molar enthalpy of formation in the liquid phase,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{l})$ , with help of the data on enthalpy of fusion discussed in chapter 3.1. All three compounds under study have the phase transitions,  $\Delta H_m^{\text{tr}}$ , above the reference temperature 298 K (see table 2) which should be also taken into account by using equation (2). As a rule, all four thermodynamic quantities in equation (2) should be referred to the same temperature, i.e.,  $T = 298 \text{ K}$ . However, experimental results for enthalpies of fusion,  $\Delta_{\text{cr}}^l H_m$ , and phase transitions,  $\Delta H_m^{\text{tr}}$ , of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  measured by DSC (see table 2) were obtained at the melting temperatures  $T_{\text{fus}}$  and  $T_{\text{tr}}$  accordingly. For each compound under study, we have combined the experimental enthalpy of fusion,  $\Delta_{\text{cr}}^l H_m$ , and the experimental enthalpy of phase transition in a one term  $\Delta_{\text{tpce}}^l H_m$  according to a procedure developed by Chickos [17]. Because of the difference from the reference temperature, this term  $\Delta_{\text{tpce}}^l H_m$  have been adjusted to  $T = 298 \text{ K}$ . The adjustment was calculated using equation (6) [17]:

$$\Delta_{\text{tpce}}^l H_m(298 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} = \{\Delta_{\text{cr}}^l H_m(T_{\text{fus}}/\text{K}) + \Delta H_m^{\text{tr}}(T_{\text{tr}}) + 0.68 \cdot [(T_{\text{fus}}/\text{K}) - 298\text{K}]\} \quad (6)$$

where  $\Delta_{\text{tpce}}^l H_m(298 \text{ K})$  is the total phase change enthalpy of the solid from  $T = 298 \text{ K}$  to  $T_{\text{fus}}$  adjusted to  $T = 298 \text{ K}$ . The difference between isobaric molar heat capacities of the solid and the liquid compounds ( $C_p^{\text{cr}} - C_p^{\text{l}} = 68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in equation (6) was assessed to be essential the same as those for some common ionic liquids

TABLE 3

Adjustment of the DSC data to the reference temperature  $T = 298.15 \text{ K}$ , kJ·mol<sup>-1</sup>.

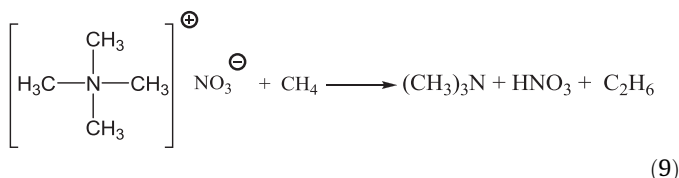
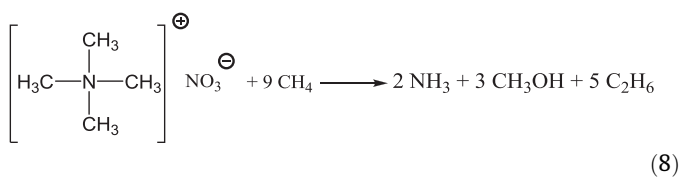
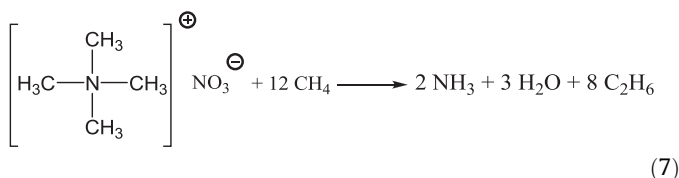
Compounds	$T_{\text{fus}}^a$ , K	$\Delta_{\text{cr}}^l H_m(T_{\text{fus}})^a$	$\Delta H_m^{\text{tr}}(T_{\text{tr}})^a$	$\Sigma \Delta H_m(T_{\text{tr}})^b$	$\Sigma \Delta H_m(298 \text{ K})^c$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})(298.15 \text{ K})^d$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{l})(298.15 \text{ K})^e$
1	2	3	4	5	6	7	8
Tetra-methyl ammonium nitrate	683	37.2	17.2	54.4	28.2	$-330.3 \pm 0.7$	$-302.2 \pm 0.7$
Tetra-ethyl ammonium nitrate	553 (dec.)	30.1	10.8	40.9	23.6	$-431.0 \pm 2.7$	$-407.4 \pm 2.7$
Tetra-butyl ammonium nitrate	388.4	14.3	0.2	14.5	8.4	$-600.2 \pm 3.9$	$-591.8 \pm 3.9$

<sup>a</sup> From table 2.<sup>b</sup> Calculated as the sum of column 3 and 4.<sup>c</sup> Adjusted to the reference temperature (see text).<sup>d</sup> From table 1.<sup>e</sup> Calculated as the sum of column 6 and 7.

(see table S5, ESI) measured in the recent work [24,25]. With this adjustment (the uncertainty of the correlation was not taken into account), the total phase change enthalpies of the solid,  $\Delta_{\text{tpe}}^{\text{l}} H_{\text{m}}$  (298 K), were calculated (table 3). Substituting these values into equation (6) the standard molar enthalpies of formation of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  in the undercooled metastable liquid phase,  $\Delta_{\text{f}}^{\text{l}} H_{\text{m}}$  (1), have been derived (table 1). These values will be combined with the results from first-principles calculations in order to obtain vaporization enthalpies of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$ .

#### 3.4. Calculation of the gaseous phase enthalpies of formation of $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$ using the first-principles methods

Results of the molar enthalpies of formation,  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$  (g), of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  obtained by using first-principles methods have not been reported in the literature so far. We have calculated the enthalpies of formation of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  using G3(MP2) method applying atomization reactions as well as bond separation reactions. For the latter method we have chosen the following three reactions:



Using enthalpies of these reactions calculated by G3(MP2) and enthalpies of formation  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$  (g), for species involved in the reactions (7)–(9) recommended by Pedley et al. [26] (see table S6) enthalpies of formation of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  have been calculated (see table 4). The quantum chemical calculations of the gaseous enthalpy of formation of ILs have been performed under the assumption that the gaseous phase of ionic liquid exists entirely of ion pairs. As it shown in table 4 the  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$  (g)-values calculated by G3(MP2) using the atomization procedure, as well as using equations (7)–(9) are

in good agreement, and we averaged them (see table 4) for further discussion and calculation of vaporization enthalpies of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$ .

#### 3.5. Enthalpies of vaporization $\Delta_{\text{v}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$ of $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$

Enthalpies of vaporization of several ILs such as 1-butyl-3-methyl imidazolium dicyanoamide  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$  and 1-ethyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  have successfully been determined using the method of transference [3]. In contrast, the ionic liquids 1-ethyl-3-methyl imidazolium nitrate  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NO}_3]$  and 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NO}_3]$  were not stable enough during the transpiration experiments to measure vaporization enthalpy [5]. In this work we also have failed to measure the vaporization enthalpy of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  by transpiration, hence, no experimental enthalpy of vaporisation could be determined using this technique. However, in the recent papers [5,6] we have developed an alternative procedure to obtain vaporization enthalpies of ILs using a combination of the traditional combustion calorimetry with the high-level first-principles calculations according to equation (1), which is for this purpose is re-written as follows:

$$\Delta_{\text{v}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298 \text{ K}) = \Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\text{g}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{l}} H_{\text{m}} \quad (10)$$

where  $\Delta_{\text{f}}^{\text{l}} H_{\text{m}}$  (l) is the molar enthalpy of formation in the liquid state obtained by combination of results from the high precision combustion calorimetry with the results from DSC measurements (table 1, column 4) and  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$  (g) the gaseous enthalpy of formation calculated by the G3(MP2) composite method (table 1, column 5). Using equation (10), vaporization enthalpies of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  have been obtained (table 1, column 6). The enthalpy of vaporization of tetra-methyl ammonium nitrate is as expected lower than those for tetra-ethyl- and tetra-butyl derivatives. In comparison with the enthalpies of vaporization (at 298 K) of other ionic liquids with the  $[\text{NO}_3]$  anion [5]  $\Delta_{\text{v}}^{\text{g}} H_{\text{m}} ([\text{C}_2\text{MIM}][\text{NO}_3]) = 163.7 \pm 5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta_{\text{v}}^{\text{g}} H_{\text{m}} ([\text{C}_4\text{MIM}][\text{NO}_3]) = 162.4 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  our results for ammonium based ionic liquids  $[\text{R}_4\text{N}][\text{NO}_3]$  seems to be also on the expected level.

#### 3.6. The standard enthalpies of formation of the aqueous tetra-alkyl ammonium ions $\Delta_{\text{f}}^{\text{aq}} H_{\text{m}} ([\text{R}_4\text{N}]^+_{\text{aq}})$

The enthalpies of formation of aqueous ions at infinite dilution are key constants in many fields of science and technology. They are needed to model aqueous solutions associated with the formation of hydrothermal ore bodies, geothermal systems, and marine chemistry. The transfer of the organic and inorganic ions from their isolated state in the gas phase into aqueous solutions is described by the standard molar enthalpy and entropy of hydration [27]. Enthalpies of formation of aqueous ions are also required for development of the Born–Fajans–Haber cycles for ionic liquids in order to gain insight into thermodynamic relations, for example between

**TABLE 4**  
Results of calculation of the molar standard enthalpies of formation  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$  (g, 298.15 K) of tetra-alkyl ammonium nitrates (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Compounds	G3(MP2)				Average <sup>b</sup>
	Atomization	Reaction			
		(7)	(8)	(9)	
Tetra-methyl ammonium nitrate	−142.6	−150.4	−153.4	−153.6	−150.0 ± 2.6
Tetra-ethyl ammonium nitrate	−240.8	−246.5	−249.5	−247.9	−246.2 ± 1.9
Tetra-butyl ammonium nitrate <sup>a</sup>	−431.6	−433.2	−436.1	−434.6	−433.9 ± 1.0

<sup>a</sup> Calculated by linear extrapolation with help of the data for the tetra-methyl ammonium nitrate and tetra-ethyl ammonium nitrate (see figure S1 and table S6).

<sup>b</sup> Uncertainties are standard deviation of the mean.

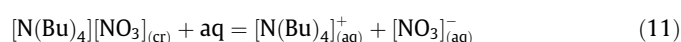


starting materials and products of a chemical reaction, or between different states of matter of the same substance [28–30].

In this context we decided to develop a valuable thermochemical option to derive enthalpies of formation of aqueous ions common for ionic liquids using combination of two kinds of calorimetry: the combustion calorimetry and the solution calorimetry. To set an example let us consider the ammonium based ionic liquid tetra-butyl ammonium nitrate  $[\text{N}(\text{Bu})_4][\text{NO}_3]$ . The procedure consists of two experimental steps:

- the molar enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4][\text{NO}_3]_{(\text{cr})})$ , of this compound in the crystal state was measured using the static bomb combustion calorimeter.
- the enthalpy of solution,  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$ , of this compound in the water is measured using a solution calorimeter.

The process of dissolution of  $[\text{N}(\text{Bu})_4][\text{NO}_3]$  in water is ascribed for the following reaction:



Applying the Hess's Law to this reaction we can define the enthalpy of solution using the enthalpies of formation of the reaction participants:

$$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4]_{(\text{aq})}^+) + \Delta_f H_m^\circ ([\text{NO}_3]_{(\text{aq})}^-) - \Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4][\text{NO}_3]_{(\text{cr})}) \quad (12)$$

From equation (12) the enthalpy of formation of tetra-butyl ammonium cation,  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4]_{(\text{aq})}^+)$ , can be calculated, provided that enthalpies of formation of other reaction participants are known (e.g., for the anion  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{NO}_3]_{(\text{aq})}^-)$  the data is listed in the IUPAC-Tables [9]):

$$\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4]_{(\text{aq})}^+) = \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ + \Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Bu})_4][\text{NO}_3]_{(\text{cr})}) - \Delta_f H_m^\circ ([\text{NO}_3]_{(\text{aq})}^-) \quad (13)$$

In the same way enthalpies of formation of two other ammonium based cations  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Me})_4]_{(\text{aq})}^+)$  and  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{Et})_4]_{(\text{aq})}^+)$  have been derived using the data from combustion (see table 1) and solution calorimetry (see table 5) measurements on the tetra-alkyl-ammonium nitrates.

It has been also possible to derive enthalpies of formation of the  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{R})_4]_{(\text{aq})}^+)$  using the results published for enthalpies of combustion and enthalpies of solution of the tetra-alkyl-ammonium iodides  $[\text{N}(\text{R})_4][\text{I}]$  with the  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ , and  $\text{Bu}$  [31]. The process of dissolution of  $[\text{N}(\text{R})_4][\text{I}]$  in water is ascribed for the following reaction:

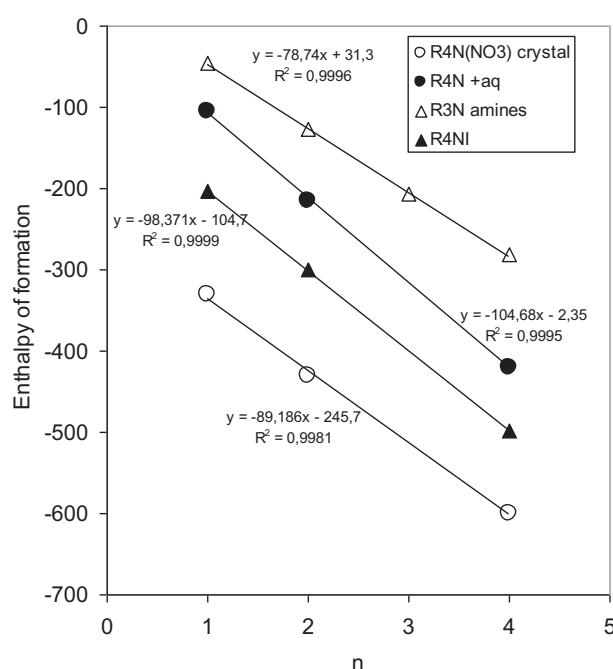
**TABLE 5**  
Enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ (\text{aq})^*$ , of the aqueous cations  $\text{R}_4\text{N}$  calculated with help of  $\Delta_f H_m^\circ (\text{cr})$  measured by combustion calorimetry and using enthalpies of solution  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ$  measured by solution calorimetry at 298.15 K (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Compounds	$\Delta_f H_m^\circ (\text{cr})^a$	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\circ^b$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{aq})^*$ for ( $\text{R}_4\text{N}$ )
$[(\text{Me})_4\text{N}][\text{NO}_3]$	$-330.4 \pm 1.0$	$19.8 \pm 0.3$	$-103.7 \pm 1.1$
$[(\text{Me})_4\text{N}][\text{I}]$	$-203.9 \pm 2.7$ [31]	$42.3 \pm 0.3$	$-104.9 \pm 2.7$ <b><math>-103.9 \pm 1.0^c</math></b>
$[(\text{Et})_4\text{N}][\text{NO}_3]$	$-430.8 \pm 2.7$	$8.1 \pm 0.1$	$-215.8 \pm 2.7$
$[(\text{Et})_4\text{N}][\text{I}]$	$-300.2 \pm 3.2$ [31]	$28.0 \pm 0.5$	$-215.4 \pm 3.2$ <b><math>-215.6 \pm 2.1^c</math></b>
$[(\text{Bu})_4\text{N}][\text{NO}_3]$	$-600.2 \pm 3.9$	$-19.8 \pm 0.2$	$-413.1 \pm 3.9$
$[(\text{Bu})_4\text{N}][\text{I}]$	$-498.6 \pm 2.7$ [1]	$15.5 \pm 0.5$	$-426.3 \pm 2.7$ <b><math>-422.0 \pm 2.2^c</math></b>

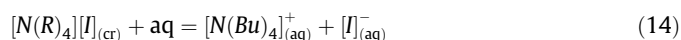
<sup>a</sup> From table 1.

<sup>b</sup> From table 6.

<sup>c</sup> Average value from nitrate and iodide series calculated as weighted value according to the procedure developed by Grossman et al. [47].



**FIGURE 1.** Standard enthalpies of formation of the solid tetra-alkyl ammonium  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$  nitrates (○: crystalline ionic liquids and ●: the aqueous  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$  cations). For comparison also given the standard enthalpies of formation of the liquid aliphatic tri-alkylamines  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{N}$  (△) and the standard enthalpies of formation of the solid tetra-alkyl ammonium iodides (▲).



Enthalpies of formation and enthalpies of solution of  $[\text{N}(\text{R})_4][\text{I}]$  are given in table 5 and anion  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{NO}_3]_{(\text{aq})}^-)$  is recommended by CODATA [9].

As can be seen in table 5, values of  $[\text{N}(\text{R})_4]_{(\text{aq})}^+$  derived from nitrate and iodide series (column 4) are in good agreement and we averaged these values for each type of cations. These values (given in bold in table 5) could be recommended for further thermochemical calculations.

It has turned out that there are a remarkable linear correlation between the aqueous enthalpy of formation of the ammonium cation  $[\text{N}(\text{R})_4]_{(\text{aq})}^+$  and the number of the C-atoms ( $N_C$ ) in the alkyl chains (see figure 1):

$$\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{R})_4]_{(\text{aq})}^+) \text{ (in } \text{kJ mol}^{-1}) = -104.7N_C - 2.4 \quad (15)$$

Following, enthalpies of formation of symmetric ammonium based cations can be calculated with help of equation (15). Surprisingly, the similar linear correlations (see figure 1) have been found for the solid enthalpies of formation of the tetra-alkyl ammonium nitrates  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{R})_4][\text{NO}_3]_{(\text{cr})})$  and for the solid enthalpies of formation of the tetra-alkyl ammonium iodides  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{R})_4][\text{I}]_{(\text{cr})})$ . The similar linear correlation of the enthalpies of formation,  $\Delta_f H_m^\circ (\text{l})$ , of tri-substituted alkyl amines  $\text{R}_3\text{N}$  (data are from reference [26]) have been also observed (see figure 1). Such a nice linearity of thermodynamic properties under study provides an important test of consistency of the data obtained from the different experimental methods.

### 3.7. The standard enthalpies of formation of $\Delta_f H_m^\circ (\text{cr})$ , of the tetra-alkyl ammonium compounds

Having established the reliable values of enthalpies of formation of the aqueous cations  $\Delta_f H_m^\circ ([\text{N}(\text{R})_4]_{(\text{aq})}^+)$  it is now possible



**TABLE 6**Enthalpies of solution,  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$ , of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{X}]$  at 298.15 K (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

	[Cl]	[Br]	[I]	[NO <sub>3</sub> ]
(Me) <sub>4</sub> N		24.8 [35] 24.6 [32] 24.3 ± 0.4 [33] 25.2 ± 0.1 [34] 24.6 ± 0.1 [36] <b>24.7 ± 0.2</b> (average) <sup>b</sup>	42.1 ± 0.1 [38] 42.2 [35] 42.4 [32] 42.5 ± 0.2 [34] 41.8 ± 0.2 [39] <b>42.2 ± 0.1</b> (average) <sup>b</sup>	19.9 ± 0.2 [34] 19.6 ± 0.1 [7] <b>19.8 ± 0.2</b> (average) <sup>b</sup>
(Et) <sub>4</sub> N			27.7 ± 0.1 [44] 27.9 [35] 28.7 [32] 28.6 ± 0.5 [37] 27.3 [40] 28.1 ± 0.6 [41] 28.2 [39] <b>28.1 ± 0.5</b> (average) <sup>b</sup>	<b>8.1 ± 0.1</b> [7]
(Pr) <sub>4</sub> N		−4.3 [42] −4.6 [32] −4.9 ± 0.1 [36] <b>−4.6 ± 0.2</b> (average) <sup>b</sup>	11.5 ± 0.1 [44] 11.6 [39] 11.6 ± 0.1 [42] <b>11.6 ± 0.1</b> (average) <sup>b</sup>	(−32.7) <sup>a</sup>
(Bu) <sub>4</sub> N		−9.2 ± 0.1 [43] −9.2 ± 0.1 [36] −8.4 [45] −8.5 [42] −7.9 [40] <b>−8.6 ± 0.3</b> (average)	15.9 ± 0.1 [43] 15.0 [40] <b>15.5 ± 0.5</b> (average)	<b>−19.8 ± 0.2</b> [1]
(Am) <sub>4</sub> N		3.2 [42] 2.7 [45] <b>3.0 ± 0.3</b> (average) <sup>b</sup>		(−6.1) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Calculated using enthalpy of solution obtained from equation:  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ} = -13.3n + 33.8$  with ( $R^2 = 0.9983$ ) given for  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}][\text{NO}_3]$  ionic compounds in figure S2.<sup>b</sup> Uncertainties are standard deviation of the mean.**TABLE 7**Enthalpies of formation,  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}$  (cr), of  $[\text{R}_4\text{N}][\text{X}]$  calculated using equation (16)<sup>a</sup> (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

	X = Cl	X = Br	X = I	X = NO <sub>3</sub>
(Me) <sub>4</sub> N	−275.6	−250.4		
(Et) <sub>4</sub> N	−370.1	−343.1		
(Pr) <sub>4</sub> N	−461.4 <sup>b</sup>	−433.3 <sup>b</sup>	−399.9 <sup>d</sup>	−513.3 <sup>d</sup>
(Bu) <sub>4</sub> N	−557.0	−532.5		
(Am) <sub>4</sub> N	−654.8 <sup>c</sup>	−650.3 <sup>c</sup>	−596.7 <sup>d</sup>	−691.7 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Values for  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^+$  are those selected in table 5; values for  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^-$  are from CODATA<sup>9</sup>:  $[\text{Cl}^-](\text{aq}) = -167.1 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $[\text{Br}^-](\text{aq}) = -121.4 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $[\text{I}^-](\text{aq}) = -56.8 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; values for  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$  are those selected in table 6.<sup>b</sup> Calculated using enthalpy of formation of the cation  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq}, \text{Pr})_4\text{N}^+ = -316.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtained from equation:  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^+ = -104.7n - 2.4$  ( $R^2 = 0.9995$ ) see figure 1.<sup>c</sup> Calculated using enthalpy of formation of the cation  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq}, \text{Am})_4\text{N}^+ = -525.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtained from equation:  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^+ = -104.7n - 2.4$  ( $R^2 = 0.9995$ ) see figure 1.<sup>d</sup> Calculated from equation:  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr}) = -89.2n - 245.7$  ( $R^2 = 0.9981$ ) given for  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}][\text{NO}_3]$  (see figure 1).

to predict enthalpies of formation,  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$ , of different tetra-alkyl ammonium containing compounds using the simple thermodynamic equation:

$$\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr}) = \Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq}) + \Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq}) - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ} \quad (16)$$

The values for cations  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}([\text{N}(\text{R})_4]^+(\text{aq}))$  are given in table 5, column 4. The values of solution enthalpies  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$  have been collected and analyzed in table 6. Using equation (16) the enthalpies of formation of tetra-alkyl ammonium chlorides, bromides, iodides, and nitrates have been calculated (see table 7). Enthalpies of formation of aqueous tetra-alkyl ammonium cations  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}([\text{R}_4\text{N}]^+(\text{aq}))$  derived in this work in combination with the  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^-$  of anions known from the literature are useful for prediction thermochemical prop-

erties of the ammonium based ionic liquids. In the similar way we are going to derive enthalpies of formation  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{aq})^+$  for imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based ionic liquids.

## 4. Conclusions

Combination of combustion calorimetry, differential scanning calorimetry, and solution calorimetry with the *first-principles* calculations allows to obtain the broad scope of the thermodynamic data. This procedure provides indispensable data material for testing *first-principles* procedures and molecular dynamic simulations techniques in order to understand thermodynamic properties of ionic liquids on a molecular basis. Enthalpies of formation of aqueous tetra-alkyl ammonium ions  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}([\text{R}_4\text{N}]^+(\text{aq}))$  derived in this work are useful for prediction thermochemical properties of the ammonium based ionic liquids. This procedure also opens several thermochemical options to obtain values required for the Born–Fajans–Haber cycles for ionic liquids.

## Supporting information available

Results for typical combustion experiments of the tetra-alkyl ammonium nitrate (tables S1 to S3); auxiliary properties for combustion calorimetry and data treatment (tables S4 and S5); G3(MP2) total energies at 0 K and enthalpies at 298.15 K of the molecules studied in this work (table S6); correlations of enthalpies of ionic liquids with the chain length (Figs. S1 and S2).

## Acknowledgments

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1191 “Ionic Liquids”.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.jct.2012.02.035](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.02.035).

## References

- [1] H.D. Inerowicz, W. Li, I. Persson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 2223–2234.
- [2] Y. Nagano, H. Mizuno, M. Sakiyama, T. Fujiwara, Y. Kondo, J. Am. Chem. Soc. 95 (1991) 2536–2540.
- [3] V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 3930–3937.
- [4] Dz. H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 7303–7306.
- [5] V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, A.C. Schick, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 8095–8098.
- [6] V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, K. Voß, A. Schulz, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 9871–9876.
- [7] A. Finch, P.J. Gardner, A.J. Head, X.P. Wu, J. Chem. Thermodyn. 25 (1993) 435–444.
- [8] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, Experimental Thermochemistry, in: Rossini, F.D. (Ed.), Interscience, New York, 1956, p. 75.
- [9] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics, editors. Hemisphere, New York, 1989.
- [10] G. Olofsson, Combustion calorimetry, in: S. Sunner, M. Mansson: editors. Pergamon, New York, 1979 (chap. 6).
- [11] L. Medard, M. Thomas, Mem. Poudres 36 (1954) 97–127.
- [12] A. Le Roux, Mem. Poudres 35 (1953) 121–132.
- [13] T.G. Coker, J. Ambrose, G.J. Janz, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5293–5297.
- [14] M. Mylrajan, T.K.K. Srinivasan, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 1673–1690.
- [15] H. Nakayama, H. Kuwata, N. Yamamoto, Y. Akagi, H. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 985–992.
- [16] S.D. Ross, M.M. Labes, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4155–4159.
- [17] J.S. Chickos, W.E. Acree, J.F. Liebman, J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 1535–1673.
- [18] M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [19] D.A. McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper & Row, New York, 1976.
- [20] T. Yamaguchi, H. Suzuki, F. Shimizu, S. Sawada, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (Suppl. 24–2) (1985) 359–360.
- [21] M.J. Mylrajan, J. Mol. Struct. 348 (1995) 233–236.
- [22] P.R. Nambiar, S.R. Jain, Thermochim. Acta 9 (1974) 295–302.
- [23] T.P. Russell, T.B. Brill, Explosives Pyrotechnics 15 (1990) 66–72.
- [24] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, Ya.S. Vygodskii, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 158–166.
- [25] Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, A.A. Strechan, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 866–877.
- [26] J.P. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1986.
- [27] M. Yizhak, J. Sol. Chem. 37 (2008) 1071–1098.
- [28] I. Krossing, J.M. Slattery, Z. Phys. Chem. 220 (2006) 1343–1359.
- [29] I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguenet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 13427–13434.
- [30] J.M. Slattery, C. Daguenet, P.J. Dyson, T.J.S. Schubert, I. Krossing, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 5384–5388.
- [31] Y. Nagano, M. Sakiyama, T. Fujiwara, Y. Kondo, J. Phys. Chem. 92 (1988) 5823–5827.
- [32] R.H. Boyd, J. Chem. Phys. 51 (1969) 1470–1475.
- [33] V.B. Parker, Thermal properties of aqueous Univalent Electrolytes, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1965.
- [34] N.V. Krivtsov, K.V. Titova, V.Ya. Rosolovskii, Zh. Neorg. Kh. [Russian Edition] 21 (1976) 1406–1408.
- [35] Y.C. Wu, H.L. Friedman, J. Phys. Chem. 70 (1966) 2020–2024.
- [36] E.M. Arnett, J.J. Campion, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 7097–7101.
- [37] E.M. Arnett, D.R. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2598–2599.
- [38] L.V. Coulter, K.S. Pitzer, W.M. Latimer, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 2845–2851.
- [39] O.N. Bhatnagar, C.M. Criss, J. Phys. Chem. 73 (1969) 174–177.
- [40] S. Ahrland, S. Ishiguro, R. Portanova, Aust. J. Chem. 36 (1983) 1805–1812.
- [41] S.I. Nwankwo, Thermochim. Acta 47 (1981) 157–163.
- [42] C.V. Krishnan, H.L. Friedman, J. Phys. Chem. 73 (1969) 3934–3940.
- [43] R. Fuchs, J.L. Bear, R.F. Rodewald, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5797–5800.
- [44] P. Paoletti, A. Sabatini, A. Vacca, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 2417–2421.
- [45] W.J.M. Heuvelsland, C. de Visser, G. Somsen, J. Phys. Chem. 82 (1978) 29–33.
- [46] G. Somsen, Pure Appl. Chem. 65 (1993) 983–990.
- [47] J. Grossman, M. Grossman, R. Katz, The First Systems of Weighted Differential and Integral Calculus, Archimedes Foundation, 1980.

### **3.4.9 Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data.**

Sergey P. Verevkin, Dzmitry H. Zaitsau, Vladimir N. Emel'yanenko, Andrei V. Yermalayeu, Christoph Schick, Hongjun Liu, Edward J. Maginn, Safak Bulut, Ingo Krossing and Roland Kalb *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 6473–6486.

(DOI: 10.1021/jp311429r; reproduced with permission from *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 6473–6486. Copyright 2013, American Chemical Society)

R. Kalb synthesized highly pure substances and was involved in the evaluation and discussion. His overall contribution is about 20%.



# Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data

Sergey P. Verevkin,<sup>\*,†</sup> Dzmitry H. Zaitsau, Vladimir N. Emel'yanenko, and Andrei V. Yermalaye

Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

Christoph Schick<sup>†</sup>

Department of Physics, University of Rostock, Rostock, Wissmarsche Strasse 43-45, 18057 Rostock Germany

Hongjun Liu and Edward J. Maginn

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, United States

Safak Bulut and Ingo Krossing

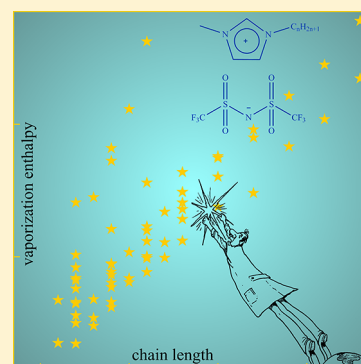
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstrasse 21, 79104 Freiburg, Germany

Roland Kalb

Proionic GmbH, Parkring 18, Trakt H/1, A-8074 Grambach bei Graz, Austria

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Vaporization enthalpy of an ionic liquid (IL) is a key physical property for applications of ILs as thermofluids and also is useful in developing liquid state theories and validating intermolecular potential functions used in molecular modeling of these liquids. Compilation of the data for a homologous series of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide ( $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) ILs has revealed an embarrassing disarray of literature results. New experimental data, based on the concurring results from quartz crystal microbalance, thermogravimetric analyses, and molecular dynamics simulation have revealed a clear linear dependence of IL vaporization enthalpies on the chain length of the alkyl group on the cation. Ambiguity of the procedure for extrapolation of vaporization enthalpies to the reference temperature 298 K was found to be a major source of the discrepancies among previous data sets. Two simple methods for temperature adjustment of vaporization enthalpies have been suggested. Resulting vaporization enthalpies obey group additivity, although the values of the additivity parameters for ILs are different from those for molecular compounds.



## INTRODUCTION

Research on ionic liquids (ILs) and their industrial applications has expanded rapidly over the past decade. One of the most attractive features of ILs is their negligible vapor pressure at ambient temperatures. At elevated temperatures relevant for many applications of ILs, however, the vapor pressure is no longer negligible, even though it remains small (approximately at the level of a few Pa). Hence, for chemical processing with ILs, knowledge of the vapor pressure and vaporization enthalpies,  $\Delta_f^{\circ}H_m$ , is indispensable. Moreover, vapor pressures and enthalpies of vaporization also play a crucial role in the development of liquid state theories, and so there is additional

motivation to understand these properties for ILs. Experimental measurements of the vaporization enthalpies are extremely challenging because of two main problems. The vapor pressures of ILs at ambient temperature are so low as to be practically immeasurable, whereas at high temperatures where vapor pressures can be measured, possible thermal decomposition processes can distort the results. As a matter of fact, with the exception of the Knudsen method,<sup>1,2</sup> traditional experimental

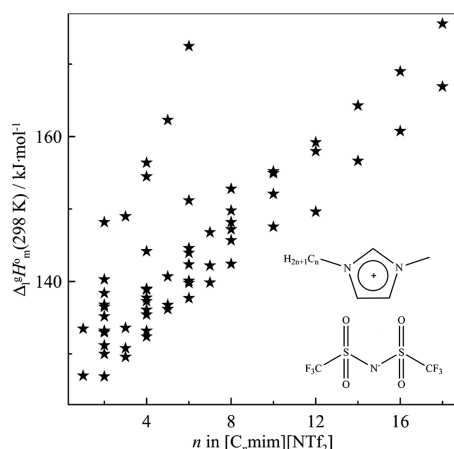
**Received:** November 19, 2012

**Revised:** March 27, 2013

**Published:** May 1, 2013

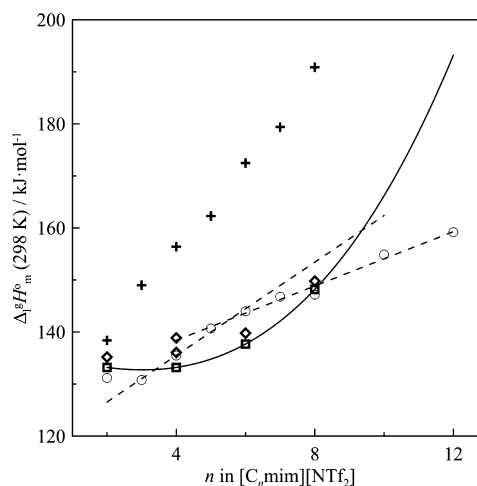
techniques for vapor pressure measurement have not been developed for extremely low volatility liquids such as ILs. This has stimulated the development of new direct experimental methods such as temperature programmed desorption and line of sight mass spectrometry (LOSMS),<sup>3,4</sup> thermogravimetry (TGA),<sup>5–7</sup> high-temperature UV spectroscopic technique (UV),<sup>8</sup> and quartz crystal microbalance (QCM).<sup>9,10</sup> As a rule, the vaporization studies of ILs have been conducted at temperatures between 360 and 600 K.<sup>3–10</sup>

A homologous series of the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imides or  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  is beyond any doubt the most frequently investigated class of IL for the study of vaporization enthalpies. There are at least two reasons for this extended interest. First, it is well-known that these ILs have remarkable thermal stability such that they can be distilled without decomposition at elevated temperatures of 473 to 573 K.<sup>11,12</sup> The second aspect is that the increasing length of the cation alkyl chain should lead to predictable monotonic structure–property relations such as those exhibited by molecular liquids such as alkanes. However, it is unclear whether ILs follow the same monotonic pattern or not, especially for the vaporization enthalpy. We have collected the available literature data on vaporization enthalpies of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in Table S1 (Supporting Information (SI)) and present these data graphically in Figure 1. It is apparent



**Figure 1.** Available literature data on the enthalpy of vaporization,  $\Delta_v^{\circ}H_m^{\circ}$  (298 K) chain length ( $n$ ) dependence for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

that the available vaporization enthalpies of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  are in total disarray. The vaporization enthalpy chain length dependence in Figure 1 resembles the “Milky Way” rather than any reasonable relationship. However, not without bias, some definite trends in the  $\Delta_v^{\circ}H_m^{\circ}$  values of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (see Figure 2) can be suggested and even justified. For example, a very unusual (for a homologous series) and noticeably nonlinear and even “bent up” dependence of  $\Delta_v^{\circ}H_m^{\circ}$  on alkyl chain length (in the imidazolium cation) was observed (see Figure 2) for ethyl-, butyl-, hexyl-, and octyl- derivatives determined by the Knudsen method<sup>2</sup> and by LOSMS.<sup>3</sup> By contrast, the direct calorimetrically measured values of vaporization enthalpies<sup>13</sup> for the same set of ILs demonstrated (see Figure 2) the expected linear dependence of the  $\Delta_v^{\circ}H_m^{\circ}$  on the chain length. What is curious about the calorimetry data, however, is the unusually high contribution each additional  $\text{CH}_2$  group makes to the vaporization enthalpy ( $8.9 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>13</sup> For comparison, in alkanes, the incremental increase



**Figure 2.** Some possible trends in the vaporization enthalpy chain-length dependence. ( $\diamond$ ) Knudsen effusion method [2]; ( $\square$ ) LOSMS [3]; (+) calorimetry [13]; ( $\circ$ ) QCM-Knudsen [10].

in vaporization enthalpy per  $\text{CH}_2$  group is about half this ( $4.95 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>14</sup>

Another and more sophisticated dependence of vaporization enthalpies was reported recently using the Knudsen effusion apparatus, combined with a QCM.<sup>10</sup> Two distinct slopes in the vaporization enthalpy versus alkyl chain length curve were clearly observed for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ILs series, with the change in slope occurring at  $[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (see Figure 2). This behavior was explained in terms of a structural percolation phenomenon in which the longer alkyl chains form aggregates in the liquid phase, thereby lowering the vaporization enthalpy for the longer alkyl chains.<sup>10</sup> Such an aggregation phenomenon has been reported in several simulation<sup>15,16</sup> and experimental studies,<sup>17</sup> but this was the first time such a phenomenon was used to explain<sup>10</sup> an anomaly in an enthalpy of vaporization trend.

Given all these conflicting results, the obvious questions are: What is the right trend within the “Milky Way” spread of the experimental results? Do vaporization enthalpies exhibit a typical linear increase in vaporization enthalpy with increasing chain length, albeit at a greater slope than alkanes? Or, do they show a “bent up” increase or an aggregate-driven decrease beyond a certain chain length?

We attempt to resolve this contradiction using a combination of precise experimental measurements and atomistic simulations to examine the vaporization enthalpies for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family with odd and even chain length of the alkyl-imidazolium cation. Two recently developed methods<sup>7,9</sup> were used for the experimental investigation. The first method was a homemade set up for the Langmuir vaporization from the open liquid surface coupled with the QCM.<sup>9,18</sup> The combination of high-vacuum conditions with the extremely sensitive QCM allows measurements of mass loss rates for ILs at temperatures down to 363 K. In contrast to the conventional Knudsen method, the Langmuir vaporization is significantly more sensitive since the total open surface is exposed to the QCM under vacuum conditions. The second method used a commercially available TGA for the vaporization enthalpy measurements.<sup>7,19</sup> The TGA procedure has been carefully developed for very low volatility compounds. It has been shown that the vaporization enthalpies for the reference compounds



could be obtained with an accuracy better than  $\pm 2\text{--}3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in comparison to the reliable literature data.<sup>7</sup>

Atomistic molecular dynamics (MD) simulations were also carried out using force fields validated to capture the liquid phase properties of this class of ILs. Previous work from our group<sup>20</sup> and others<sup>21</sup> has shown that vaporization enthalpies can be reliably computed with MD. Since the aggregation phenomena used to explain the change in slope of the vaporization enthalpy occurring at  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  is observed in MD simulations, it will be of interest to see if this causes a change in slope for the simulation results.

The objectives of the present work were twofold: (a) to investigate structure–property relations within the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family using experimental and computational methods, and (b) to develop an approach for the temperature adjustments of IL vaporization enthalpies, required for the proper comparison of the experimental data. As to objective (a), we will show that the chain length dependence of the vaporization enthalpy of this family of ILs is (within the boundaries of experimental and simulation uncertainties) represented by a straight line. As to objective (b), it will be shown that most of the literature experimental data on vaporization enthalpies for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series are of a good quality and the scattered “Milky Way” behavior depicted in Figure 1 is simply the consequence of oversimplified adjustment of the results from the elevated experimental temperatures to the reference temperature 298 K. Two simple and robust procedures will be suggested for the proper adjustment of the vaporization enthalpies to any required temperature.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**General Procedures.** Samples of  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  with even alkyl chain numbers were commercially available from IoLiTec, Sigma-Aldrich, and Merck. The samples with odd numbers were prepared and purified at the University of Freiburg (the procedure is given in the SI). Prior to the experiments, the ILs were subjected to vacuum evaporation at 333 K for more than 24 h. The highly pure sample of  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$  was prepared and purified by Proionic GmbH. All ILs were fully characterized by IR, Raman, and NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  nuclei). Purity was additionally always controlled by  $^7\text{Li}$  NMR spectra, to ensure the absence of lithium halides. The ILs were dried at  $60\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mbar}$  until water contents of  $<20\text{ ppm}$  were achieved (Karl Fischer-titration). Additional conditioning of an IL-sample was performed inside of the experimental set up in order to remove possible traces of solvents and moisture. The conditioning was repeated until a reproducible mass loss within two consecutive runs was recorded.

**QCM: Measurements of Vaporization Enthalpy.** Enthalpies of vaporization of the even and odd ILs have been measured using the QCM technique. The experimental procedure has been reported elsewhere.<sup>9</sup> In short, a sample of IL placed in an open cavity of a thermostatted metal block is exposed to a vacuum system (at  $10^{-5}\text{ Pa}$ ). The QCM is placed directly over the measuring cavity containing the IL. The change in the vibrational frequency of the crystal  $\Delta f$  is a measure of the amount of IL deposited on the cold QCM. The value of  $\Delta f$  was measured as a function of time at different temperatures. The change of the vibrational frequency  $\Delta f$  is directly related to the mass deposition  $\Delta m$  on the crystal surface according to equation<sup>9,18</sup>

$$\Delta f = -C \cdot f^2 \cdot \Delta m \cdot S_C^{-1} \quad (1)$$

where  $f$  is the fundamental frequency of the crystal (5 MHz in this case) with  $\Delta f \ll f$ ,  $S_C$  is the area of the crystal, and  $C$  is a constant.<sup>9,18</sup> Using the frequency change rate  $df/dt$  measured by the QCM the molar enthalpy of vaporization,  $\Delta_f^s H_m^o(T_0)$ , is obtained<sup>9</sup> by

$$\ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = A' - \frac{\Delta_f^s H_m^o(T_0) - \Delta_f^s C_{\text{pm}}^o T_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta_f^s C_{\text{pm}}^o}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2)$$

with a constant  $A'$ , which is essentially unknown including all empirical parameters which are specific for the apparatus and the substance under study.  $T_0$  appearing in eq 2 is an arbitrarily chosen reference temperature. In our study,  $T_0$  was set equal to 380 K, 542 K, or 298 K. The value  $\Delta_f^s C_{\text{pm}}^o = C_{\text{pm}}^o(\text{g}) - C_{\text{pm}}^o(\text{l})$  is the difference of the molar heat capacities of the gaseous  $C_{\text{pm}}^o(\text{g})$  and the liquid phase  $C_{\text{pm}}^o(\text{l})$ , respectively. The temperature-dependent vaporization enthalpy  $\Delta_f^s H_m^o(T)$  is given by

$$\Delta_f^s H_m^o(T) = \Delta_f^s H_m^o(T_0) + \Delta_f^s C_{\text{pm}}^o(T - T_0) \quad (3)$$

The frequency change rate  $df/dt$  was measured in a few consecutive series with increasing and decreasing temperature steps. The background noise can impact the QCM signal. As a rule, it depends on the vacuum conditions and possible deposits on the internal parts of the vacuum chamber. In order to reduce the impact of the background noise on the QCM, it was kept at a constant temperature of 30 K higher than the temperature of walls of the vacuum system. Preliminary experiments have revealed that the background noise was less than 0.5–1% of the frequency change rate at the lowest temperature of determination. After each run, the sample of IL was cooled down, and the effect of background noise was checked. The QCM method provides very reproducible temperature dependences of the frequency change rate  $df/dt$ . The experimental uncertainties assessed for the vaporization enthalpy from the  $df/dt$  temperature dependences were always better than  $\pm 1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (calculated as the twice standard deviation). In order to detect a possible decomposition of IL under the experimental conditions, the residual IL in the cavity and the IL-deposit on the QCM were analyzed by attenuated total reflectance-infrared (ATR-IR) spectroscopy. No changes in the spectra were detected with the ILs under study in this work.

**TGA: Measurements of Vaporization Enthalpy.** We used a carefully calibrated Perkin-Elmer Pyris 6 TGA in this work. About 50–70 mg of the IL sample was placed in a plain platinum crucible inside of the measuring head of the TGA. The sample was stepwise heated and a mass loss of 0.1–0.8 mg from the crucible was recorded at each isothermal step. Isothermal mass loss rate  $dm/dt$  was monitored in the temperature range 480–620 K at a nitrogen flow rate of  $140\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Isothermal mass loss rate  $dm/dt$  was measured in a few consecutive series with increasing and decreasing temperature steps. In order to confirm the absence of decomposition of IL in the experimental conditions, the residual IL in the crucible was analyzed by ATR-IR spectroscopy. No changes in the spectra before and after the experiment were detected for the ILs under study.

The relationship between the mass loss  $dm/dt$  and the vaporization enthalpy was derived according to eq 1 but by using the mass loss rate  $dm/dt$  measured by the TGA (instead of the frequency change  $df/dt$  by QCM). Combined experimental uncertainties of the determination of vaporization enthalpy with the TGA were assessed<sup>7</sup> to be at the level of  $\pm 3.0$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (calculated as the twice standard deviation).

**Force Field and MD Methodology.** A force field for each cation and the  $[\text{NTf}_2]$  anion was developed using procedures described in detail elsewhere.<sup>22</sup> Briefly, a standard Class I force field was used, containing intramolecular bond stretching, angle bending, dihedral rotation and improper terms. Intermolecular pairwise Lennard-Jones and Coulombic terms were also used.<sup>23</sup> Atom types, Lennard-Jones parameters, and intramolecular terms were taken directly from the generalized Amber force field (GAFF).<sup>24</sup> Lennard-Jones terms for cross interactions were derived using Lorentz–Berthelot combining rules. Electronic structure calculations were carried out on an isolated cation and anion using the Gaussian 09 package<sup>25</sup> at the B3LYP/6-31g(d) level. The structure of the ions was optimized and partial atomic charges were determined using the restrained electrostatic potential (RESP) method.<sup>26</sup> The ion charges were constrained to be  $\pm 1$ , and then the resulting partial charges were uniformly scaled to achieve a net ion charge of  $\pm 0.8$ . This reduction of net charge has been shown to be an effective way to mimic charge transfer without using a polarizable force field, and is expected to give much more accurate enthalpies of vaporization.<sup>27–30</sup> The GAFF database does not do a particularly good job with alkyl chain dihedral angles, so the dihedral angle potential of the alkyl chains was parametrized by matching energy scans in which B3LYP/6-31g(d) geometry optimizations were performed, followed by single point energy calculations at the MP2/6-31g(d) level. Each calculation constrains a dihedral angle of interest to a specific value and lets all other degrees of freedom relax. MD simulations are then carried out with similar constraints, and the dihedral angle parameters were fit to match the ab initio energies.<sup>22</sup> MD simulations of the ILs  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  with  $n = 1–12$  were carried out using the LAMMPS package.<sup>31</sup> The liquid phase consisted of 200 ion pairs simulated at constant pressure and temperature. Standard procedures were used to ensure the system was well equilibrated. The algorithm of Shinoda et al.<sup>32</sup> as implemented in LAMMPS was used, with thermostat and barostat time constants of 0.1 and 1.0 ps, respectively. The Lennard-Jones potential was truncated at 0.12 nm and tail corrections were used. Coulombic interactions were treated using the particle–particle–particle mesh approach. The liquid phase was simulated for 4 ns and an independent 40 ns simulation of a single ion pair in the vapor phase was also carried out. Previous simulations and experiments have shown that the ion pair is the dominant vapor phase species at low pressure.<sup>33–35</sup>

The enthalpy of vaporization was computed from the difference between the molar energies of the vapor and liquid phases

$$\Delta_f^{\text{g}}H_m^{\text{o}}(T) = \langle U^{\text{g}} \rangle(T) - \langle U^{\text{l}} \rangle(T) + RT \quad (4)$$

where  $\langle U^{\text{g}} \rangle$  and  $\langle U^{\text{l}} \rangle$  are the ensemble average internal energies of an ion pair in the gas and liquid phases, respectively. The difference in heat capacity at constant pressure between the liquid and gas phases  $\Delta_f^{\text{g}}C_{\text{pm}}^{\text{o}}$  was computed following a procedure given by Lagache et al.<sup>36</sup> The heat capacity can be split into ideal and residual components, with the residual heat

capacity obtained from the simulations via the following expression:

$$C_{\text{p}}^{\text{res}} = \frac{1}{k_{\text{B}}T^2} [\langle U^{\text{NB}}\hat{H} \rangle - \langle U^{\text{NB}} \rangle \langle \hat{H} \rangle + P(\langle V\hat{H} \rangle - \langle V \rangle \langle \hat{H} \rangle)] - R \quad (5)$$

where  $U^{\text{NB}}$  is the intermolecular “non-bond” energy, and  $\hat{H} = U + PV$  is the configurational enthalpy. The ideal contribution to the heat capacity can be obtained readily from electronic structure calculations, although since differences  $\Delta_f^{\text{g}}C_{\text{pm}}^{\text{o}}$  are required and the ideal contribution is unaffected by the condensed phase, the following expression was used:

$$\Delta_f^{\text{g}}C_{\text{p}} = C_{\text{p}}^{\text{res}}(\text{g}) - C_{\text{p}}^{\text{res}}(\text{l}) \quad (6)$$

to estimate the heat capacity difference by using MD and to compare it with the experimental value.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Vaporization Enthalpies,  $\Delta_f^{\text{g}}H_m^{\text{o}}(T_{\text{av}})$ , of  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ : Experiment and Simulation.** Vaporization enthalpies,  $\Delta_f^{\text{g}}H_m^{\text{o}}(T_{\text{av}})$ , referred to average temperatures of the experimental temperature ranges obtained from temperature-dependent measurements of the frequency change  $df/dt$  by the QCM, and the mass loss rate  $dm/dt$  by TGA for the odd members of the homologous series  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  with the alkyl chain lengths  $n = 1, 3, 5$ , and  $7$  are given in Table 1 (the primary experimental data are listed in Table S1 in the SI). In order to get the full picture, we also collected in Table 1 our previous results for the even members of this family measured just recently by QCM<sup>18</sup> as well as by TGA.<sup>19</sup>

It is apparent from Table 1 that  $T_{\text{av}}$  values for ILs under study are significantly different depending on the chain length  $n$ , as well as on the method used: long-chained species were studied at significantly higher temperatures in comparison to shorter one, as well as the TGA studies were performed at temperatures of 30–150 K higher in comparison to the QCM. As a matter of fact, enthalpies of vaporization  $\Delta_f^{\text{g}}H_m^{\text{o}}(T_{\text{av}})$  derived from both methods (see column 3, Table 1) were not possible to compare because they referred to different  $T_{\text{av}}$  values. For the sake of comparison, enthalpies of vaporization  $\Delta_f^{\text{g}}H_m^{\text{o}}(T_{\text{av}})$  (column 3, Table 1) have to be adjusted to any arbitrary but reasonable common temperature, which ideally is close to the average temperatures  $T_{\text{av}}$  of the individual measurements. For the QCM studies, the suitable temperature was 380 K, while for the TGA results we chose 572 K for comparison (see Figure 3). For comparison as well as in order to keep consistency with our previous work, we *first* used in the current work the commonly acknowledged value<sup>37</sup>  $\Delta_f^{\text{g}}C_{\text{pm}}^{\text{o}} = -100$   $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  in eq 3. Comparison of the vaporization enthalpies at the selected temperatures 380 K for QCM and at 572 K for TGA should be least affected by an ambiguity of the  $\Delta_f^{\text{g}}C_{\text{pm}}^{\text{o}}$  value because of the deliberately short extrapolations from  $T_{\text{av}}$  of the individual measurements. It is apparent from Figure 3 that the vaporization enthalpies for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family (omitting  $n = 1$ ) show an impeccable linear dependence on the number of C-atoms in the alkyl chain of the imidazolium cation,  $n$ , when measured by using the QCM. The scatter of the results obtained by the TGA is somewhat larger, but within the experimental uncertainties, the linear correlation (omitting  $n = 1$ ) is also apparent for the data from TGA. For comparison with our own vaporization enthalpies measured by TGA and QCM, we have added to

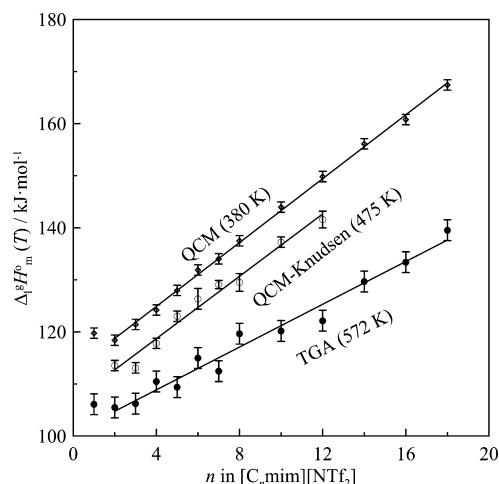


**Table 1.** Experimental Vaporization Enthalpies,  $\Delta^{\circ}H_m^{\circ}$ , of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  at  $T_{\text{av}}$  and at 298 K

$T$ -range/K	$T_{\text{av}}$ /K	$\Delta^{\circ}H_m^{\circ}(T_{\text{av}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta^{\circ}H_m^{\circ}(298\text{ K})^a$ kJ·mol <sup>-1</sup>	method
$[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
345–400	381.6	119.9 ± 1.0	128.2 ± 1.0	QCM
543–623	590.0	104.3 ± 1.6	133.5 ± 1.6	TGA
$[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
362–395	378	118.6 ± 1.0	126.9 ± 1.0	QCM
480–570	520.2	110.5 ± 1.5	132.7 ± 1.5	TGA
$[C_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
362–395	380.3	121.4 ± 1.0	129.6 ± 1.0	QCM
480–570	546.2	108.8 ± 2.6	133.6 ± 2.6	TGA
$[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
362–395	378	124.4 ± 1.0	132.4 ± 1.0	QCM
513–572	541.8	113.5 ± 1.5	137.8 ± 1.5	TGA
$[C_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
362–404	381.7	127.8 ± 1.0	136.2 ± 1.0	QCM
523–603	560.8	110.5 ± 1.9	136.8 ± 1.9	TGA
$[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
362–405	383	131.6 ± 1.0	140.1 ± 1.0	QCM
513–571	541.8	118.0 ± 1.8	142.3 ± 1.8	TGA
$[C_7\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
364–406	385.3	133.5 ± 1.0	142.2 ± 1.0	QCM
503–603	553.7	114.3 ± 1.9	139.9 ± 1.9	TGA
$[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
372–402	387	136.8 ± 1.0	145.7 ± 1.0	QCM
513–571	541.8	122.6 ± 1.0	147.0 ± 1.0	TGA
$[C_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
380–410	394.6	142.5 ± 1.0	152.1 ± 1.0	QCM
493–552	522	125.2 ± 1.0	147.5 ± 1.0	TGA
$[C_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
392–425	408.4	147.0 ± 1.0	158.0 ± 1.0	QCM
503–562	533.5	126.0 ± 1.1	149.5 ± 1.1	TGA
$[C_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
400–432	416.2	152.5 ± 1.0	164.3 ± 1.0	QCM
513–571	541.8	132.7 ± 1.0	157.1 ± 1.0	TGA
$[C_{16}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
405–445	424.8	156.3 ± 1.0	169.0 ± 1.0	QCM
513–571	541.8	136.4 ± 1.4	160.8 ± 1.4	TGA
$[C_{18}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
410–452	430.3	162.4 ± 1.0	175.6 ± 1.0	QCM
546–621	582.5	138.5 ± 1.4	166.8 ± 1.4	TGA

<sup>a</sup>Enthalpies of vaporization for ILs were adjusted to 298 K with  $\Delta^{\circ}C_p = -100\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ ; uncertainties in the heat capacity differences were not taken into account.

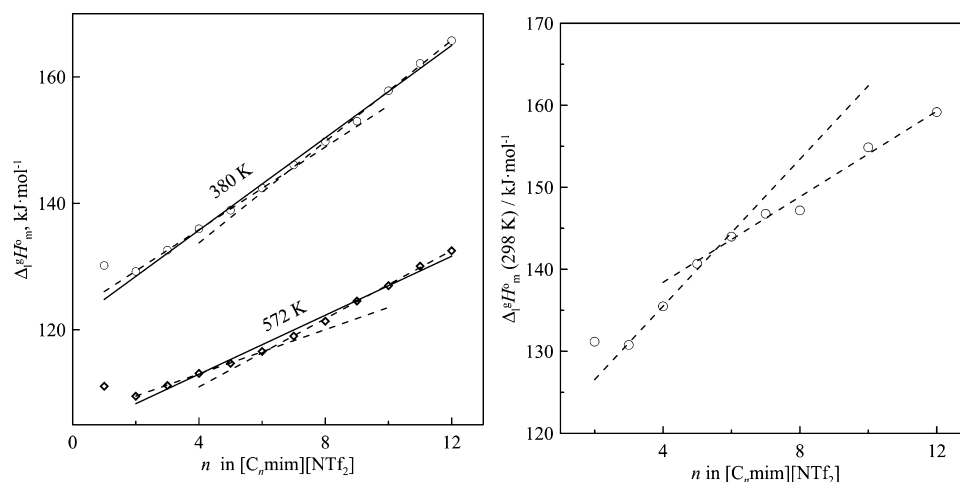
Figure 3 recent literature data from Rocha et al. measured by the combined Knudsen-QCM method.<sup>10</sup> We selected for comparison with their data the temperature 475 K, and in this case we again used the value  $\Delta^{\circ}C_p = -100\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$  for interpolation of vaporization enthalpies from  $T_{\text{av}}$  to the selected  $T = 475\text{ K}$ . Experimental uncertainties of our measurements as well as of the literature data are presented in Figure 3 as the error bars. In our opinion, the experimental vaporization enthalpies from the combined Knudsen-QCM method<sup>10</sup> also fit very well (within the error bars) the linear dependence on the chain length  $n$ , similar to our own finding. This conclusion disagrees with the interpretation given in ref 10, where the authors consider their Knudsen-QCM results as an unusual evidence for “structural percolation phenomenon.” It is also clear from Figure 3 that, in order for one to observe a change in slope of the enthalpy of vaporization in Rocha et al.’s data,<sup>10</sup>

**Figure 3.** Dependence of the enthalpy of vaporization,  $\Delta^{\circ}H_m^{\circ}(T_{\text{av}})$  for 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides on the length of the cation alkyl chain ( $n$ ).

one must throw out the  $n = 2$  data point, despite the fact that Rocha et al. state in their paper that the enthalpy of vaporization “results for  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  and  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  from Santos et al.<sup>13</sup> are in reasonable agreement with the present set of results or most of the results found in the literature.” Thus we are unsure what the justification is to exclude the  $n = 2$  data from the fitting. We show that if one uses *all* of Rocha et al.’s data and consider the associated uncertainties, there is no change in slope. Or, if one chooses to take the  $n = 3$  point as an outlier (for example), there is also no break in slope. This is clearly seen in Figure 3 of the present work. In addition to pointing this out, we provide our own experimental data for even and odd  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  with  $n = 1$  to  $n = 18$  (see Table 1) and show that from  $n = 2$  to  $n = 18$  there is no change in slope. We do see an “outlier” at  $n = 1$ , but then also confirm both observations with simulations (see below), which shows why one should see an outlier at  $n = 1$  (due to Coulombic and van der Waals trends). From the data presented in Figure 3, we do not observe any discontinuities in the linear trend on enthalpy of vaporization with chain length (except for  $n = 1$ ) within the error bars for all three data sets. In our opinion, the “structural percolation phenomenon” or nanoscale aggregation of alkyl chains, which is thought to occur in ILs,<sup>10</sup> does not result in two distinct trends in the enthalpy of vaporization with chain length, as it has been claimed recently.<sup>10</sup> Rather, it seems that this is an artifact that was overinterpreted by the authors within the boundaries of their experimental uncertainties. Simulation results described below give further support for this conclusion.

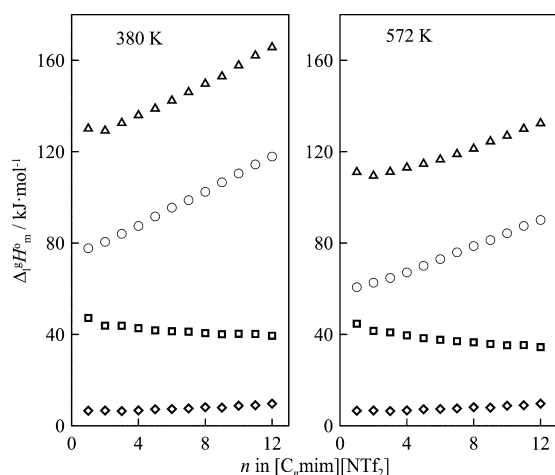
The enthalpies of vaporization  $\Delta^{\circ}H_m^{\circ}(T_{\text{av}})$  computed in the present work using MD simulations are shown in Figure 4 along with the experimental results from Rocha et al.<sup>10</sup>

The solid lines are linear fits to the  $n = 2$ –12 data. As can be observed, the MD results show a monotonic increase in the enthalpy of vaporization with no discontinuity, in agreement with the experimental results of the present QCM and TGA study, but in contrast to the experimental data of Rocha et al.<sup>10</sup> (right panel) where there is a change in slope claimed at about  $n = 6$ . We also tried to fit two different slopes through the simulation results for  $n = 2$ –6 and  $n = 7$ –12, and these fits are shown as dashed lines in the upper panel of Figure 4. It could be argued that there is a *slight* change in slope, with increment



**Figure 4.** Vaporization enthalpy of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  at 380 and 572 K from MD simulations (this work, left) compared with the experimental data of Rocha et al.<sup>10</sup> (right) where a discontinuity in the trend is observed at around  $n = 6$ .

of vaporization enthalpy per  $\text{CH}_2$  actually increasing slightly for the longer alkyl chains. However, this change is minuscule compared to the uncertainties in the calculations, and thus within the statistical uncertainties of the simulations. It can be concluded that the MD simulations show that the enthalpy of vaporization exhibits a simple linear dependence with chain length for  $n = 2$ –12. Following previous procedures,<sup>38,39</sup> the internal energies for the liquid and the vapor phases were divided into the contributions from Coulomb, van der Waals, and intramolecular terms. The differences for all three contributions or the driving forces for the vaporization enthalpy obtained from the MD simulations are shown in Figure 5 for the ILs  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .



**Figure 5.** Effect of alkyl chain length on the total enthalpy of vaporization and the various components at 380 K and 572 K. The symbols have the following meaning: triangles (total enthalpy); circles (van der Waals contribution); squares (Coulombic contribution); diamonds (intramolecular contribution).

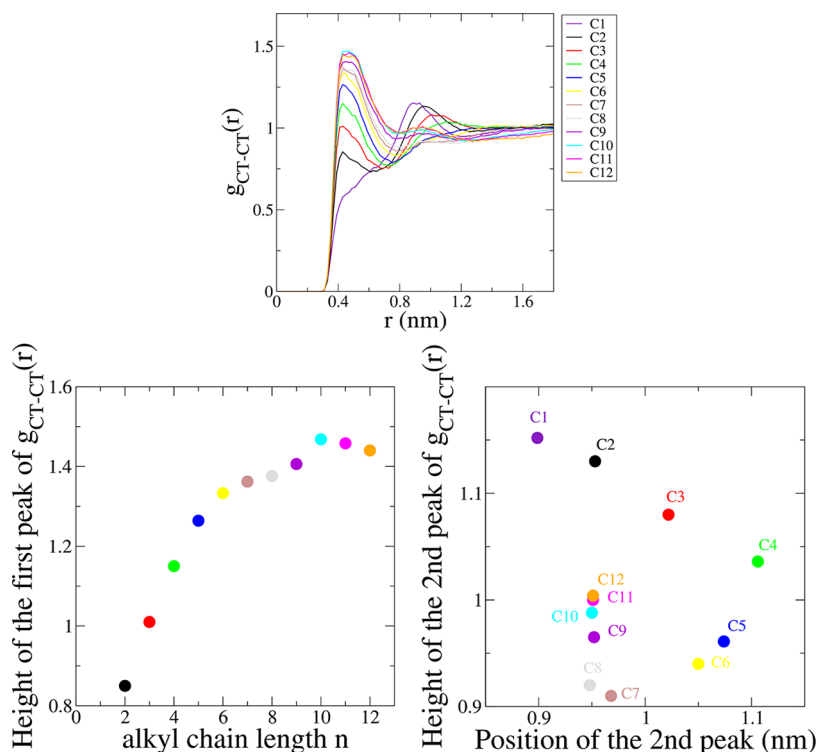
The Coulomb energy monotonically decreases from  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  to  $[C_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$  by  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for 380 K ( $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 572 K) for all ILs, and shows a slightly larger drop per  $\text{CH}_2$  in going from  $[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$  to  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . This latter feature is similar to the calculations by Köddermann et al.,<sup>39</sup> where the Coulomb energy drops by  $4.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (at 298 K) from  $[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$  to  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,

and is consistent with the physical argument presented above. In contrast to the present study, however, the results of Köddermann et al.<sup>39</sup> suggest that the Coulombic energy contribution remains unchanged as the length of the alkyl chains increase beyond  $n = 2$ . Consistent with the findings of Köddermann et al.,<sup>39</sup> however, we also find that the increase in enthalpy of vaporization for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  with increasing chain length arises completely from van der Waals interactions, which are the dominant driving force of the vaporization process.

Rocha et al.<sup>10</sup> attributed the change in slope of the vaporization enthalpy with chain length to a structural percolation phenomenon associated with the aggregation of cation alkyl tails for  $n > 6$ . The percolation phenomena was first observed by MD simulations<sup>15,16</sup> and further quantified by Rocha et al.<sup>10</sup> Color-coded simulation snapshots were used to provide qualitative evidence that the alkyl tails of the cations tend to aggregate as  $n > 6$ . To quantify this behavior, Rocha et al.<sup>10</sup> computed the height of the first and second peaks on the terminal alkyl carbon–carbon radial distribution function (RDF), identified as the CT–CT RDF, for  $n = 2$ –10. They observed a growth in the height of the primary CT–CT peak for  $n = 2$ –6, and then a plateau of the peak height for  $n > 6$ . They also observed that the distance of the second peak shifts from about 0.95 to 0.85 nm as the chain length increases above  $n = 6$ . These features provide clear evidence for nanoscale ordering in the MD simulations, which was then used to explain the change in slope of the experimental vaporization enthalpy curve. Unfortunately, the authors did not report the enthalpies of vaporization from the MD simulations where this aggregation behavior was observed.

To examine this further, we carried out the same analysis that Rocha et al.<sup>10</sup> did to see whether our MD simulations exhibited a similar aggregation behavior. The results are shown in Figure 6.

Similar to what Rocha et al.<sup>10</sup> observed, our MD simulations show clear evidence of nanoscale ordering of the alkyl tails. The lower left panel of Figure 6 shows that the primary peak height plateaus at around  $n = 6$ –7. The lower right panel of Figure 6 shows that the location of the second peak changes significantly for  $n < 6$  and decreases by about 0.1 nm in going from  $n = 4$  to  $n = 8$ . The exact values of the peak heights and positions obtained in the present work differ from those of Rocha et al.<sup>10</sup>



**Figure 6.** (Top): Terminal alkyl carbon RDF (CT–CT) for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $n = 1-12$ . (lower left): Height of the first peak of the CT–CT RDF as a function of chain length. (Lower right): Height of the second peak of the CT–CT RDF as a function of position of the second peak.

because a different force field was used. In particular, Rocha et al.'s force field results in a more structured liquid than that obtained in our simulations, which is likely because they used integer charges on their cations and anions, while scaled charges of  $\pm 0.8$  were used in the present study. Nevertheless, the similarity between the two simulations is striking. Both sets of simulations show clear evidence of nanoscale ordering, but despite this, *the present MD simulations do not show deviations from the monotonic change in vaporization enthalpy with chain length.* This suggests that, at least to the extent that the MD simulations are capturing the energetics of these ILs, the presence of nanoscale ordering does not necessarily result in the kind of slope change in the vaporization enthalpy curve reported by Rocha et al.<sup>10</sup>

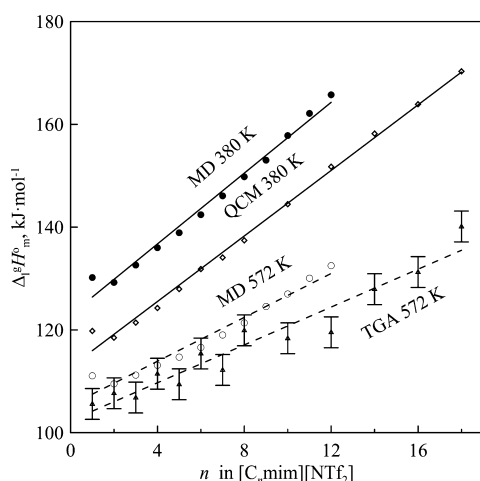
A comparison of the absolute  $\Delta_f^{\circ}H_m(T)$  values from the MD simulations and experiments is given in Table 2 and Figure 7. At 380 K, there is a consistent offset with the MD simulations predicting vaporization enthalpies about 10% higher than the experimental QCM data. At 572 K, the MD results are in better agreement with the experimental TGA data, although the relatively large uncertainties of the TGA experiment make it harder to be certain of this. What is clear is that the MD simulations and two different sets of experiments have essentially the same slope, and no discontinuities are observed. The similarity of slopes for short and long chains supports the assumption made in the MD simulations that the vapor phase consists of single ion pairs. However, in recent work,<sup>40</sup> we have observed that at high temperature and pressure, clusters could be formed, and, in fact, van der Waals interactions go down with increasing chain length. The present experiments are at sufficiently low pressure, however, that we do not expect to observe any significant amount of clustering in the vapor phase.

**How Does One Adjust  $\Delta_f^{\circ}H_m(T)$  Values to the Reference Temperature 298 K Properly?** In order to

**Table 2. Experimental and MD Calculated Enthalpies of Vaporization,  $\Delta_f^{\circ}H_m$ , of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$**

$n$ in $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$\Delta_f^{\circ}H_m$ (QCM)	$\Delta_f^{\circ}H_m$ (MD)	$\Delta$ (QCM-MD)	$\Delta_f^{\circ}H_m$ (TGA)	$\Delta_f^{\circ}H_m$ (MD)	$\Delta$ (TGA-MD)
	380 K			572 K		
1	119.8	130.2	−10.4	105.6	111.1	−5.5
2	118.5	129.3	−10.8	107.7	109.5	−1.8
3	121.4	132.6	−11.2	106.8	111.2	−4.4
4	124.3	136.0	−11.7	111.5	113.1	−1.7
5	128.0	138.9	−11.0	109.4	114.7	−5.3
6	131.9	142.4	−10.6	115.4	116.6	−1.2
7	134.1	146.1	−12.0	112.2	119.0	−6.8
8	137.4	149.8	−12.4	119.9	121.4	−1.5
9		153.0			124.6	
10	144.5	157.8	−13.4	118.4	127.0	−8.6
11		162.2			130.1	
12	151.8	165.8	−14.0	119.5	132.5	−13.0

reveal reliable structure–property relationships for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family, the experimental values  $\Delta_f^{\circ}H_m(T_{av})$  (column 3, Table 1) were adjusted using eq 3 to 380 K (for QCM) and 572 K (for TGA), which were reasonably close to the  $T_{av}$  of the individual experiments. That is why the values of vaporization enthalpies were hardly affected by uncertainty in the  $\Delta_f^{\circ}C_{pm}$  value used for extrapolation. Such a procedure has allowed a proper interpretation of the chain-length trends at the selected temperatures. However, it is very common to adjust the vaporization enthalpies also to the reference temperature 298 K, because the  $\Delta_f^{\circ}H_m(298\text{ K})$  data are required for validation of the high-level first principle calculations<sup>41</sup> as well as for development of the reliable force fields for MD



**Figure 7.** The experimental and calculated enthalpies of vaporization for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  at 380 and 572 K.

simulations.<sup>40</sup> Extrapolation to  $T = 298$  K is usually done by using eq 3, but it is essential to realize that over large differences (over 100 K) between  $T_{\text{av}}$  and the reference temperature, the value of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  used in the extrapolation is crucial. Small differences in  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  will result in large differences in  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(298 \text{ K})$ . However, ambiguity of the  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values required for the extrapolation of experimental vaporization enthalpies to the reference temperature 298 K has been discussed recently.<sup>7,9,19</sup> As a matter of fact, in the recent literature, the value  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (regardless of the structure of the IL) has been systematically used for the temperature adjustments according to eq 3. This  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  value is based on the calorimetric liquid heat capacity measurements for a single IL  $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  and statistical thermodynamic calculations.<sup>41</sup> A similar value of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -105.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  was also derived, according to a procedure developed by Chickos and Acree<sup>42</sup> using the experimental isobaric molar heat capacity of  $[C_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ .<sup>43</sup> However, it should be mentioned that the estimation procedure by Chickos and Acree<sup>43</sup> was parametrized only for molecular liquids and not for ILs. Thus, the current  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  value broadly applied for temperature adjustments for ILs is a rough estimate used regardless of the structure of an IL.

Formally,  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  is the difference of molar heat capacities of the liquid and the gaseous samples:  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}) - C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l})$ . As a rule, for ILs, the values of  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l})$  can be reliably measured by calorimetry or even be assessed by simple additivity rules.<sup>44</sup> In contrast, the experimental determination of the heat capacity of a gaseous IL is not possible. Therefore the heat capacity  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$  is usually derived using the frequencies calculated by quantum chemistry, which are then used to estimate  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$  using well-known statistical thermodynamics procedures.<sup>45</sup> However, it has turned out that use of this procedure in the case of the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family seems to be incorrect, e.g., for  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , we estimated the value  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}(298 \text{ K}) = -137.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , where we used the experimental  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l})$ ,<sup>44</sup> and  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$  was calculated in this work by using density functional theory (DFT) calculations. However, this  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  estimate contradicts recent experimental results, which showed that enthalpy of vaporization data for  $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  obtained using different experimental methods agree only for the heat capacity difference not higher than  $-50 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (see details in ref 9).

How to resolve this contradiction? As a matter of fact, in the literature, there are no other data or even ideas of how to obtain  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values for ILs. As a consequence, by using the value of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(298 \text{ K})$  data are generously overestimated, and this fact has heavily aggravated comparison of vaporization enthalpies measured by different methods.<sup>5–19</sup> This fact also has thwarted further development of these methods. The common use of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  as a constant for all ILs regardless on the structure is obviously an oversimplification since  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  will differ for ILs with different cations and anions, as well as it should also vary as a function of alkyl chain length  $n$ . A significant amount of the discrepancies among the literature vaporization enthalpies for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series at 298 K as measured by different methods is most likely due to the long temperature range (80–270 K) over which extrapolation of the measured  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$  at  $T_{\text{av}}$  to the reference temperature is performed. As a consequence, accurate  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(298 \text{ K})$  data will not be available until reliable values of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  or  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$  for ILs have been obtained.<sup>19</sup>

In this work we provide a simple and elegant procedure for properly assessing the correct  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values to use for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series. This procedure is based on the experimental measurements of vaporization enthalpies  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})$  with two different methods at two different  $T_{\text{av}}$ . In the current work, we deliberately measured for each IL under study the enthalpies of vaporization  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})$  (column 3, Table 1) using QCM and TGA at two significantly different average temperatures  $T_{\text{av}}$ . Hence, we need only to rewrite eq 3 as follows:

$$\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = \frac{(\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})_{\text{QCM}} - \Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})_{\text{TGA}})}{[(T_{\text{av}})_{\text{QCM}} - (T_{\text{av}})_{\text{TGA}}]} \quad (7)$$

in order to obtain the experimental differences between heat capacities  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  indirectly. These values for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series calculated with eq 7 are given in Table 3.

It is apparent from Table 3 (column 3) that  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values estimated from eq 7 are definitely chain length dependent. They are also quite different from the “acknowledged” constant value  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  used by most of the community.<sup>37</sup> For the calculation according to eq 7, we have deliberately used only our own  $\Delta^{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})$  data; however, the  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values derived according to eq 7 using all available data collected for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in Table S1 (SI) are indistinguishable within the boundaries of their uncertainties (see Table S1, column 4 and 5). The latter fact serves as good evidence that the simple  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  procedure designed in the current study is correct, because the assessed resulting  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values are independent of the experimental method. It is quite surprising that the level of absolute  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values for the initial representatives of the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family were significantly lower than the “expected” value of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . For the sake of comparison, we have also calculated  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  for the similarly shaped linear alkanols  $C_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  with  $n = 1–14$  (see Table S3 column 4). Once again, we were very surprised that the absolute values of  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  as well as the general trends with increasing chain length are very close for ILs and the polar molecular compounds like linear alkanols (see Table S3 column 4).

Being simultaneously surprised and confused with the general level of the heat capacity difference  $\Delta^{\text{f}}C_{\text{pm}}^{\circ}$  for ILs, it became apparent that at least one additional approach is required to assess this difference independently from the



**Table 3.** Heat Capacity Differences between Liquid and Gas Phases for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  and Heat Capacities for Liquid  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l})$ (298 K) <sup>a</sup>	$\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}(T_{\text{av}})^b$	$\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}(298\text{ K})^c$	$C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$ (298 K) <sup>d</sup>	$\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}(298\text{ K})^e$
1	2	3	4	5	6
$[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$	473.9	$-73 \pm 9$		348.1	-125.8
$[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	506.3	$-56 \pm 13$	-85	368.6	-137.7
$[C_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$	536.4	$-76 \pm 17$	-73	389.2	-147.2
$[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	565.4	$-67 \pm 11$	-88	409.6	-155.8
$[C_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$	598.9	$-96 \pm 12$	-89	429.8	-169.1
$[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	631.4	$-86 \pm 13$	-95	450.2	-181.2
$[C_7\text{mim}][\text{NTf}_2]$	661.4	$-114 \pm 13$	-113	470.6	-190.8
$[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	692.6	$-92 \pm 9$	-124	491.2	-201.4
$[C_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	755.2	$-136 \pm 11$		511.6	-243.6
$[C_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	817.6	$-167 \pm 12$		532.0	-285.6
$[C_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	885.9	$-161 \pm 11$		552.4	-333.5
$[C_{16}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	942.6	$-170 \pm 15$		572.8	-369.8
$[C_{18}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1005.1	$-157 \pm 11$		593.2	-411.9

<sup>a</sup>The evaluated experimental data<sup>44</sup> were approximated with the linear regression:  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298\text{ K}) = 31.7n + 440.5$  (with  $r^2 = 0.999$ ) and the missing  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298\text{ K})$  were estimated by interpolation and extrapolation. <sup>b</sup>Calculated using eq 7 from QCM and TGA data measured in this work (uncertainty is estimated according to the following equation  $\Delta\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ} = [(\Delta_f^{\circ}H_m^{\circ}(\text{TGA}))^2 + (\Delta_f^{\circ}H_m^{\circ}(\text{QCM}))^2]^{1/2}/[(T_{\text{av}}(\text{TGA}) - (T_{\text{av}}(\text{QCM}))]$ ). <sup>c</sup>Estimated from  $C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ}$  difference (see text). <sup>d</sup>Calculated in ref 45 using DFT at the B3LYP/6-311+G(d,p) level. Values of  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}, 298\text{ K})$  were estimated in ref 45 with B3LYP/6-311+G(d,p), and these values were approximated in this work with the linear regression:  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}, 298\text{ K}) = 20.4n + 327.8$  (with  $r^2 = 0.9999$ ) and the missing  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}, 298\text{ K})$  for  $n = 10-18$  were estimated by interpolation and extrapolation. <sup>e</sup>Difference (column 5 - column 2).

experimental procedure designed above. For this purpose, we decided to use the basics of statistical thermodynamics where the heat capacities of liquid and gaseous phases can be assessed as a sum of translational, rotational, and vibrational contributions. The isobaric and the isochoric heat capacities of both phases are usually expressed with the following equations:

$$C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}) = C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{transl}, \text{l}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{rot}, \text{l}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{vib}, \text{l}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{conf}, \text{l}) + (C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{l}} \quad (8)$$

$$C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}) = C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{transl}, \text{g}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{rot}, \text{g}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{vib}, \text{g}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{conf}, \text{g}) + (C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{g}} \quad (9)$$

where the contribution  $C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{conf})$  is responsible for the equilibrium mixture of conformers. Assuming the equality of the vibrational contributions into the heat capacity of the liquid and the gaseous phase, as well as the similarity for mixtures of

conformers at equilibrium in these phases, the heat capacity difference was expressed as follows:

$$\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ} = C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{transl}, \text{g}) + C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{rot}, \text{g}) + (C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{g}} - C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{transl}, \text{l}) - C_{\text{vm}}^{\circ}(\text{rot}, \text{l}) - (C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{l}} \quad (10)$$

From common rules of statistical thermodynamics, a sum of contributions for the free rotation and the free translational motion of a molecule into the ideal gas heat capacity can be assigned to be equal to  $3R$ . From the oscillation theory,<sup>46</sup> the free rotation or linear motion of a molecule in the condensed state is converted into the low frequency vibrations. The contribution of vibrations at low frequencies into the heat capacity is equal to  $R$  for each degree of freedom: all together,  $6R$  for the sum of rotational and translational contributions. Assuming that for the ideal gas the relation  $(C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{g}} = R$  is valid, we can simplify eq 10 to

$$\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ} = -2R - (C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{l}} \quad (11)$$

It is obvious from eq 11 that the contribution  $(C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{l}}$  is the main part of the heat capacity difference  $\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}$ . It has turned out that this contribution can be easily estimated from the volumetric properties according to following equation:<sup>47</sup>

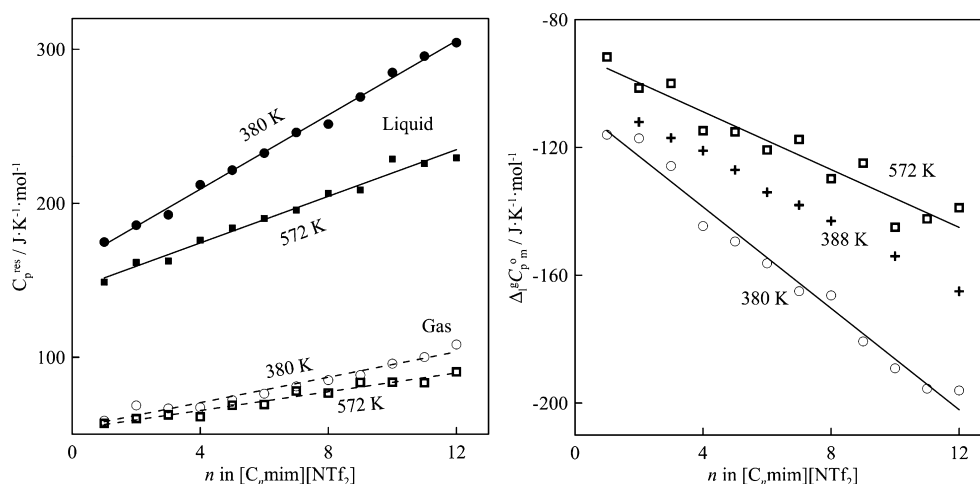
$$(C_{\text{pm}}^{\circ} - C_{\text{vm}}^{\circ})_{\text{l}} = \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} V_m T \quad (12)$$

where  $\alpha_p$  is the thermal expansion coefficient,  $\text{K}^{-1}$ ;  $\kappa_T$  is the isothermal compressibility,  $\text{Pa}^{-1}$ . The molar volume  $V_m$  as well as the thermal expansion coefficient  $\alpha_p$  are usually determined from the temperature dependence of the density of liquid. The compressibilities  $\kappa_T$  can be calculated from the pressure dependence of density in the isothermal conditions. Compressibilities are more often derived from the speed of sound  $W(T, P)$  measurements as follows:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha_p^2 M}{C_{\text{pm}}^{\circ}} \right) \quad (13)$$

where  $\rho$  is the density of an IL ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and  $M$  is the molar mass ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). We collected the volumetric properties and the speed of sound data for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series from the ILthermo database<sup>48</sup> (see Table S5, SI). The resulting heat capacity differences  $\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}$  derived from the volumetric properties are given in Table 3, column 4. Comparison of the  $\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}$  values derived from the QCM and TGA experiments (Table 3 column 3) with those from the volumetric properties (Table 3 column 4) have shown that these results are hardly distinguishable for the homologous series of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ILs. Thus two independent procedures have ascertained the level of the  $\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}$  differences for the ILs under study, and both procedures could be recommended for the practical estimations required for temperature adjustment of experimental vaporization enthalpies. Importantly, both procedures suggest that  $\Delta_f^{\circ}C_{\text{pm}}^{\circ}$  is dependent on the chain length of the cation.

In order to gain more insight in this problem, it is useful to analyze separately the heat capacities  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g})$  and  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l})$  for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series. The experimental values for  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298\text{ K})$  have been critically evaluated just recently.<sup>44</sup> We report the recommended values in Table 3, column 2. It turns out that the evaluated experimental data<sup>44</sup> (for  $n = 2, 4, 6, 8$ , and  $14$ ) fit very well to the linear chain length dependence. They were



**Figure 8.** Residual heat capacities of the liquid and gas phase obtained from MD simulations (left) and computed  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  (right) as a function of cation alkyl chain length.

approximated with a linear regression (see Table 3, footnote a), and the missing  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  were estimated by interpolation and extrapolation (see Table 3, column 2). As has been already pointed out, available experimental methods are unable to measure  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}, 298 \text{ K})$  for ILs. Therefore we have calculated these values for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family using DFT at the B3LYP/6-311+G-(d,p) level (see Table 3, column 5). The differences between the gaseous heat capacities (from DFT) and the liquid heat capacities (from experiment) are given in Table 3 (column 6). These differences follow the already expected increasing trend with the increasing chain length, but the absolute values are about twice as large as those obtained from our experimental findings from TGA and QCM methods (Table 3, column 3). In order to better understand this discrepancy, we also calculated the  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  values for the ILs  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  using MD simulation. The results are given in Figure 8 and in Table S4. It is interesting that the results of the MD simulations are in a good agreement with those obtained from the DFT calculations (Table 3, column 6), but disagree with the experimental values (Table 3, column 3). The  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  values from experiment and MD are deliberately referred to the similar temperatures, but, to our surprise, the MD absolute values for  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  are about twice as large as the experimental values.

A search of the literature has revealed that Ködermann et al.<sup>39</sup> also reported the overall linear decrease of  $\Delta_f^{\text{H}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{av}})$  for  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  from 132  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  to 111  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  over the temperature range of 273–473 K. From their MD simulations, a value of  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ} = -108 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  can be obtained, which is in agreement with our MD values (see Figure 8).

We are reticent now to give any reasonable explanation for the significant difference between experimental and theoretical  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  values. For the DFT calculations, the disagreement could be attributed to the simple rigid rotor-harmonic oscillator approximation used in the first principles calculations of the  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{g}, 298 \text{ K})$ . Unfortunately, the size of the ILs under study in the current work is too large to make calculations without this approximation. However, it should be mentioned that there is no rigid rotor approximation in MD. Thus the currently observed disagreement of the absolute experimental and theoretical  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  values merits further extended investigation. In spite of this fact, the general trends regarding  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  from the experiment and MD simulations are very similar, and they

allow one to make recommendations on how to adjust vaporization enthalpies to the reference temperature properly. Clearly, the use of a constant value for  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  is not recommended, as all the procedures show that there is a strong dependence on chain length.

Taking into account that the experimental data on  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  are quite reliable, it seems to be reasonable to develop an empirical correlation between the experimental  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  and the experimental  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$ . It turns out that a simple linear correlation:

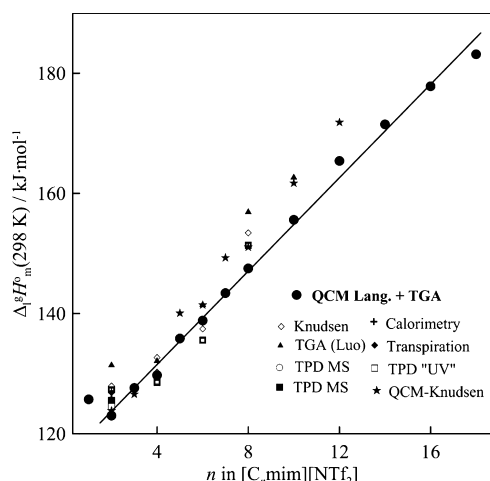
$$\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ} = C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})(-0.26 \pm 0.05) + (68.7 \pm 37.0) \quad (14)$$

with  $r^2 = 0.950$

can be derived using our own QCM and TGA data (except for  $n = 1, 12$ , and 18) and the literature  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  data, which are given in Table 3 (column 2), which will be very useful for quick appraisal of  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series with any chain length. The correlation according to eq 14 is adjusted now for the  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series, but we would recommend applying this simple correlation for other ILs instead of using the conventional constant  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ} = -100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . We are conscious that the coefficients in eq 14 could vary depending on the particular class of IL under study (e.g., pyridinium, pyrrolidinium, or ammonium based ILs), but we expect that the fluctuations of these coefficients should be not too large. At the current state of our knowledge, eq 14 seems to be of a crucial importance because it helps to avoid ambiguity of the  $\Delta_f^{\text{C}} C_{\text{pm}}^{\circ}$  values commonly used nowadays in the literature, taking into account at least the chain-length dependence. Equation 14 is easy to apply because the  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  of ILs are easily measured using the commercially available DSC (differential scanning calorimeters), which are commonly found in modern IL laboratories. Moreover, the  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K})$  values required for eq 14 could be also predicted with a reasonable accuracy<sup>49</sup> as a function  $C_{\text{pm}}^{\circ}(\text{l}, 298 \text{ K}) = f(V_{\text{m}})$  of the molar volume  $V_{\text{m}}$ . This simple empirical correlation was shown to be reliable within 3% (or  $\pm 16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>49</sup> The molar volume  $V_{\text{m}}$  values are usually obtained from the densities of ILs, which are routinely determined as a part of a physical-chemical attestation of new ILs. Thus, use of eq 14 for temperature adjustment of vapor pressure measurements opens a new way for comparison and validation of experimental results measured by different

techniques and could significantly contribute to the development and refinement of experimental methods dealing with ILs.

In order to demonstrate the advantage of using eq 14 and  $\Delta_f^\circ C_{pm}$  values derived in this work, we have adjusted experimental results for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  series measured by all available methods from  $T_{av}$  to the reference temperature 298 K. The resulting plot is given in Figure 9. In contrast to the



**Figure 9.** The experimental  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  adjusted with  $\Delta_f^\circ C_{pm}$  from Table 3, column 3.

“Milky Way” discussed at the beginning of this paper and presented in Figure 1, it is now quite obvious that there is a simple linear dependence of the vaporization enthalpy on the chain length. Certainly, some scatter of the  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  data still remains, but in our opinion this scatter is rather the evidence of the challenging task to measure the vapor pressure and the vaporization enthalpy of extremely heavy, low volatility ILs. The outlying values of  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  obtained from TGA<sup>5</sup> and a high-temperature spectroscopic technique<sup>8</sup> could be an indicator that these methods still require further development. We also deliberately omitted from Figure 9 the calorimetric data measured by drop microcalorimetry<sup>13</sup> for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , due to a systematic error discussed elsewhere.<sup>7</sup> It is very disheartening that the data for  $C_{10}$  and  $C_{12}$  measured<sup>10</sup> with the very good QCM-Knudsen method are significantly out of the linear correlation apparent on Figure 9. However, a careful analysis of the primary experimental data of this work has revealed that both ILs were measured in a very narrow (about 15 K, see Table S1) temperature range. From our experiences, a larger range of about 30–50 K is necessary to provide a reliable slope and  $\Delta_vap^H_m(T_{av})$ . Thus, the proper adjustment of vaporization enthalpies to 298 K using simple empirical rules developed in the current study has converted the mess of experimental points available in the literature (see Figure 1) into the logical structure–property dependence presented in Figure 9. In this context, it is also important to point out that enthalpies of vaporization for the  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  family with odd and even chain length of the alkyl-imidazolium cation fit the same straight line, and it is obvious that  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  of ILs follows the same pattern as the molecular liquids, where the odd and even effect was observed for such thermodynamic properties as melting point, fusion, or sublimation enthalpy but not for vaporization enthalpy.<sup>50</sup>

**Is there any Difference Between ILs and Molecular Liquids?  $\text{CH}_2$ -Increment.** Group-additivity procedures for

prediction of thermodynamic properties of molecular liquids are well established.<sup>50,51</sup> In our recent studies we have tried to establish whether the thermodynamic properties such as enthalpy of vaporization and enthalpies of formation of ILs obey the group additivity rules.<sup>51</sup> This knowledge could simplify reliable predictions for ILs, provided that a general transfer of the group contributions established for the molecular compounds to the ILs is valid. A most simple manifestation of additive rules is the correlation of any property, e.g., the enthalpy of vaporization, with the number of C-atoms. This correlation in the series of homologues is additionally a valuable test to check the internal consistency of the experimental results. Using the QCM and TGA results obtained in our work, the dependence of vaporization enthalpy on the number of C-atoms,  $n$ , in the alkyl chain of the imidazolium cation follows the equation

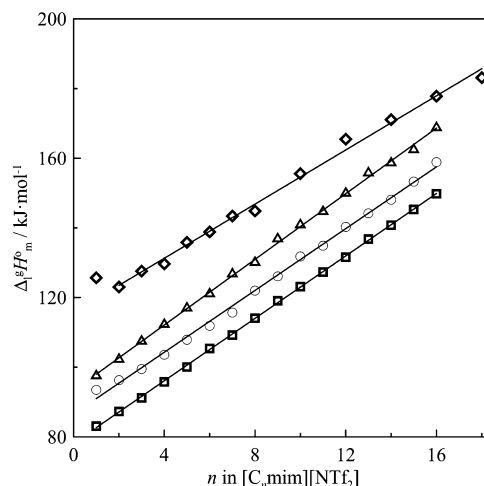
$$\Delta_vap^H_m(298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 115.7 + 3.89n$$

from experiment (with  $r^2 = 0.995$ ) (15)

$$\Delta_vap^H_m(298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 124.8 + 3.65n$$

from MD (with  $r^2 = 0.997$ ) (MD) (16)

from which the enthalpy of vaporization  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  of other representatives in this series with different  $n$  can be calculated. For comparison, we present the  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$  chain length dependence for some molecular homologous series together with the results for the ILs  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in Figure 10. It is



**Figure 10.** The enthalpies of vaporization for 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides, alkyl benzenes, alkyl nitriles, and alcohols at 298 K. ( $\diamond$ )  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (joined treatment of the QCM and TGA results from this work); ( $\Delta$ )  $n$ -alcohols (for comparison with ILs, the data were shifted by 60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); ( $\circ$ )  $n$ -alkyl nitriles (for comparison with ILs, the data were shifted by 60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); ( $\square$ )  $n$ -alkyl benzenes (for comparison with ILs, the data were shifted by 45  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

apparent from this figure that the intercepts for the different families are totally different, and we have even scaled them in order to fit them on the same plot. However, all the slopes presented in Figure 10 seem to be similar, and they generally represent the contribution of the  $\text{CH}_2$ -group to the vaporization enthalpy  $\Delta_vap^H_m(298\text{ K})$ . We calculated and collected the appropriate numbers in Table 4 for comparison.

**Table 4. The Values of the CH<sub>2</sub> Group Increment into the Enthalpy of Vaporization for the Different Classes of Molecular and Ionic Compounds**

compound	CH <sub>2</sub> increment, kJ·mol <sup>-1</sup>	refs
[C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	3.89 ± 0.20 3.65	this work (exp) this work (MD)
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> CN	4.44 ± 0.12	52
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> OH	4.71 ± 0.08	53
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.48 ± 0.04	54
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	4.95	14
CH <sub>2</sub> =CH-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	4.97	14
HS-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	4.76	14
Cl-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	4.85	14
Br-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	4.80	14
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	5.03	14

According to the data given in Table 4, most of the homologous series exhibit CH<sub>2</sub> group contribution to the vaporization enthalpy very close around 5.0 kJ·mol<sup>-1</sup>. However, a somewhat lower contribution of 4.5 kJ·mol<sup>-1</sup> is also observed for *n*-alkylbenzenes and for *n*-alkyl-nitriles. This seems to be a consequence of high dipole–dipole interactions in these molecular liquids. Probably, the intensive Coulomb forces specific for ILs also have a consequence in decreasing the CH<sub>2</sub> group contribution to 3.9 kJ·mol<sup>-1</sup> for the ILs under study (3.7 kJ mol<sup>-1</sup> for the MD simulations). It is important to note that, in spite of the obviously small difference of about 1 kJ·mol<sup>-1</sup> between CH<sub>2</sub> contributions in *n*-alkanes and in ILs, this CH<sub>2</sub> contribution was determined very precisely (±0.2 kJ·mol<sup>-1</sup>), and this value will significantly contribute to the reliable predictions especially for the long chained imidazolium, ammonium, pyridinium, pyrrolidinium, or phosphonium-based ILs. The specific value for the CH<sub>2</sub> contribution in ILs is the clear evidence that the additivity rules are generally valid for ILs, but the additive contributions become unique in comparison to the well-established group-contributions developed for the molecular liquids.

Having established the CH<sub>2</sub> contribution to Δ<sup>‡</sup>H<sub>m</sub><sup>o</sup>(298 K) in ILs from experiment, it is also interesting to compare how different MD procedures are able to obtain this value. Köddermann et al.,<sup>39</sup> using a different force field, developed in their group having integer partial charges on the ions calculated at 298 K an increase of about 4.7 kJ·mol<sup>-1</sup> per CH<sub>2</sub> group in the [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], which exactly coincides with the increase in the enthalpy of vaporization for *n*-alkanols but is in disagreement with our MD results. The MD simulations of the present study find that the increment is 3.7 kJ·mol<sup>-1</sup>, which is in quite good agreement with our current experiments.

Finally, it is interesting to note that the enthalpy of vaporization of the first representative of the series [C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] deviates slightly from the linear correlation. However, starting with [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], the Δ<sup>‡</sup>H<sub>m</sub><sup>o</sup> correlation holds for all other values of *n* (see Figure 10). This outlier could be understood by the competition of the corresponding Coulomb and van der Waals interactions in the comparably small [C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. According to the MD simulations, the Coulomb energy for [C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] is slightly higher than that for other ILs in the series (by about 4.5 kJ·mol<sup>-1</sup>), and it is this contribution that results in the larger enthalpy of vaporization than would be expected. This effect can be also attributed to the symmetry of the cation and a specific structuring of the bulk liquid due to this symmetry as well as due to the delicate

balance of Coulomb and van der Waals interactions, which impacts the enthalpy of vaporization for [C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. This finding is also in agreement with the MD-simulation studies of the [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] series by Köddermann et al.<sup>39</sup> and also in this work. It is important to note for further development of the additivity rules<sup>51</sup> for ILs that the aforementioned competition of the Coulomb and van der Waals interactions in [C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] seems to be completed for [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], and this compound could be already considered as the “regular” representative of the family with the constant CH<sub>2</sub>-contribution.

## CONCLUSIONS

Our new experimental results based on the concurring results from QCM and TGA methods have revealed, in contrast with the available literature data, the definite linear dependence of the vaporization enthalpies on the chain length. Ambiguity of the Δ<sup>‡</sup>C<sub>pm</sub> values required for temperature adjustments of vaporization enthalpies was resolved, and a simple method based on the experimental liquid heat capacities has been suggested. We have shown that enthalpies of vaporization generally obey group additivity; however, the values of the additivity parameters for ILs are different from those for molecular compounds. The results of MD simulations generally agree with the experiments and, although evidence is found in the simulations to support the formation of nonpolar domains of aggregation for cations having longer alkyl chain lengths, this aggregation does not appear to change the slope of the enthalpy of vaporization versus chain length.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Experimental details and data evaluation procedure. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:sergey.verevkin@uni-rostock.de); Fax: +49 381 498 6524; Tel: +49 381 498 6508.

### Present Address

<sup>†</sup>Faculty of Interdisciplinary Research, Department “Life, Light and Matter”, University of Rostock.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1191 “Ionic Liquids”. A portion of this material is based upon work supported by the Air Force Office of Scientific Research under AFOSR Award Number FA9550-10-1-0244.

## REFERENCES

- (1) Knudsen, M. *The Kinetic Theory of Gases*, 3rd ed.; Methuen: London, 1950.
- (2) Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.; Paulechka, Y. U.; Tschersich, A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis-(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. *J. Chem. Phys. A* **2006**, *110*, 7303–7306.



- (3) Armstrong, J. P.; Hurst, C.; Jones, R. G.; Licence, P.; Lovelock, K. R. J.; Satterley, C. J.; Villar-Garcia, I. J. Vaporisation of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 982–990.
- (4) Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Corfield, J.-A.; Deyko, A.; Lovelock, K. R. J.; Licence, P.; Jones, R. G. Pyrrolidinium Based Ionic Liquids. 1-Butyl-1-Methyl Pyrrolidinium Dicyanoamide: Thermochemical Measurement, Mass Spectrometry and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11734–11742.
- (5) Luo, H.; Baker, G. A.; Dai, S. Isothermogravimetric Determination of the Enthalpies of Vaporization of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *J. Chem. Phys. B* **2008**, *112*, 10077–10081.
- (6) Heym, F.; Etzold, B. J. M.; Kern, C.; Jess, A. Analysis of Evaporation and Thermal Decomposition of Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis at Ambient Pressure and High Vacuum. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1453–1466.
- (7) Verevkin, S. P.; Ralys, R. V.; Zaitsau, Dz. H.; Emel'yanenko, V. N.; Schick, C. Express Thermo-gravimetric Method for the Vaporization Enthalpies Appraisal for Very Low Volatile Molecular and Ionic Compounds. *Thermochim. Acta* **2012**, *238*, 55–62.
- (8) Wang, C.; Luo, H.; Li, H.; Dai, S. Direct UV-spectroscopic Measurement of Selected Ionic-Liquid Vapors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7246–7250.
- (9) Verevkin, S. P.; Zaitsau, Dz. H.; Emel'yanenko, V. N.; Heintz, A. A New Method for the Determination of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids at Low Temperatures. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12889–12895.
- (10) Rocha, M. A. A.; Lima, C. F. R. A. C.; Gomes, L. R.; Schröder, B.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Esperanca, J. M. S. S.; Rebelo, L. P. N.; Shimizu, K.; Lopes, J. N. C.; Santos, L. M. N. B. F. High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended  $[C_nC_{1im}][Ntf_2]$  Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919–10926.
- (11) Earle, M. J.; Esperanca, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. The Distillation and Volatility of Ionic Liquids. *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- (12) Widegren, J. A.; Wang, Y. M.; Henderson, W. A.; Magee, J. W. Relative Volatilities of Ionic Liquids by Vacuum Distillation of Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8959–8964.
- (13) Santos, L. M. N. B. F.; Canongia Lopes, J. N.; Coutinho, J. A. P.; Esperanca, J. M. S. S.; Gomes, L. R.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. Ionic Liquids: First Direct Determination of their Cohesive Energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 284–285.
- (14) Mansson, M.; Sellers, P.; Stridh, G.; Sunner, S. Enthalpies of Vaporization of Some 1-Substituted n-Alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 91–97.
- (15) Lopes, J. N. A. C.; Padua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
- (16) Wang, Y.; Voth, G. A. Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18601–18608.
- (17) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H. J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
- (18) Zaitsau, Dz. H.; Verevkin, S. P.; Emel'yanenko, V. N.; Heintz, A. Vaporisation Enthalpies of Imidazolium Based Ionic Liquids. A Study of the Alkyl Chain Length Dependence. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3609–3613.
- (19) Verevkin, S. P.; Zaitsau, Dz. H.; Emel'yanenko, V. N.; Ralys, R. V.; Yermalayeu, A. V.; Schick, C. Vaporisation Enthalpies of Imidazolium Based Ionic Liquids. A Thermogravimetric Study of the Alkyl Chain Length Dependence. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 433–437.
- (20) Kelkar, M. S.; Maginn, E. J. Calculating the Enthalpy of Vaporization of Ionic Liquid Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9424–9427.
- (21) Liu, Z. P.; Wu, X. P.; Wang, W. C. A Novel United-Atom Force Field for Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1096–1104.
- (22) Liu, H.; Maginn, E. J. A Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Dynamic Properties of the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 124507–16.
- (23) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, 1987.
- (24) Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Development and Testing of a General Amber Force Field. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157–1174.
- (25) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2009.
- (26) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP Model. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269–10280.
- (27) Morrow, T. I.; Maginn, E. J. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12807–12813.
- (28) Bhargava, B.; Balasubramanian, S. Refined Potential Model for Atomistic Simulations of Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114510–114516.
- (29) Youngs, T. G.; Hardacre, C. Application of Static Charge Transfer within an Ionic-Liquid Force Field and Its Effect on Structure and Dynamics. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 1548–1558.
- (30) Schmidt, J.; Krekeler, C.; Dommert, F.; Zhao, Y.; Berger, R.; Delle Site, L.; Holm, C. Ionic Charge Reduction and Atomic Partial Charges from First-Principles Calculations of 1,3-Dimethylimidazolium Chloride. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6150–6155.
- (31) Plimpton, S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19.
- (32) Shinoda, S.; Mikami, P. Rapid Estimation of Elastic Constants by Molecular Dynamics Simulation under Constant Stress. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 134103–134111.
- (33) Strasser, D.; Goulay, F.; Kelkar, M. S.; Maginn, E. J.; Leone, S. R. Photoelectron Spectrum of Isolated Ion-Pairs in Ionic Liquid Vapor. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3191–3195.
- (34) Rai, N.; Maginn, E. J. Critical Behaviour and Vapour–Liquid Coexistence of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids via Monte Carlo Simulations. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 53–69.
- (35) Ludwig, R.; Kragl, U. Do We Understand the Volatility of Ionic Liquids? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6582–6584.
- (36) Lagache, M.; Ungerer, P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4333–4339.
- (37) Esperanca, J. M. S. S.; Canongia Lopes, J. N. A.; Tariq, M.; Santos, L. M. N. B. F.; Magee, J. W.; Rebelo, L. P. N. Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3–12.
- (38) Kelkar, C.; Maginn, E. J. Calculating the Enthalpy of Vaporization for Ionic Liquid Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9424–9427.
- (39) Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R. Ionic Liquids: Dissecting the Enthalpies of Vaporization. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 549–555.
- (40) Rai, N.; Maginn, E. J. Vapor–Liquid Coexistence and Critical Behavior of Ionic Liquids via Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1439–1443.
- (41) Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M. Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 457–462.
- (42) Chickos, J. S.; Acree, W. E., Jr. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32*, 519–879.
- (43) Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. The Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and ab Initio Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930–3937.

- (44) Paulechka, Y. U. Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2010**, *39*, 033108–1–033107–23.
- (45) Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Emel'yanenko, V. N. Structure, Conformations, Vibrations, and Ideal-Gas Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Pairs and Constituent Ions. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15708–15717.
- (46) Moelwyn-Hughes, E. A. *Physical Chemistry*; Pergamon Press: New York/London/Paris, 1954.
- (47) Paulechka, Y. U.; Zaitsau, Dz. H.; Kabo, G. J. On the Difference between Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Liquid Cyclohexyl Esters. *J. Mol. Liq.* **2004**, *115*, 105–111.
- (48) Ionic Liquids Database – ILThermo: <http://ilthermo.boulder.nist.gov>.
- (49) Strechan, A. A.; Kabo, A. G.; Paulechka, Y. U.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Shaplov, A. S.; Lozinskay, E. I. Thermochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Nitrate. *Thermochim. Acta* **2008**, *474*, 25–31.
- (50) Roux, M. V.; Temprado, M.; Chickos, J. S. Vaporization, Fusion and Sublimation Enthalpies of the Dicarboxylic Acids from C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> and C<sub>16</sub>. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 941–953.
- (51) Verevkin, S. P.; Emel'yanenko, V. N.; Zaitsau, Dz. H.; Heintz, A.; Muzny, C. D.; Frenkel, M. L. Thermochemistry of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Experiment and First-Principles Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14994–15000.
- (52) Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Koutek, B.; Doubsky, J. Vapour Pressures and Enthalpies of Vapourization of a Series of the Linear Aliphatic Nitriles. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 73–81.
- (53) Kulikov, D.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. Enthalpies of Vaporization of a Series of Aliphatic Alcohols: Experimental Results and Values Predicted by the ERAS-Model. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *192*, 187–207.
- (54) Verevkin, S. P. Vapour Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the Linear *n*-Alkyl-benzenes. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 1111–1123.

## Electronic supporting information

*J. Phys. Chem B*, 2013

### **Making sense of enthalpy of vaporization trends for ionic liquids: New experimental and simulation data show a simple linear relationship and help reconcile previous data**

**Sergey P. Verevkin, Dzmitry H. Zaitsau, Vladimir N. Emel'yanenko, Andrei V. Yermalayeu**

*Department of Physical Chemistry, University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg. 1, 18059 Rostock, Germany*

**Christoph Schick**

*Department of Physics, University of Rostock, Rostock, Wissmarsche Str. 43-45, 18057 Rostock Germany*

**Hongjun Liu and Edward J. Maginn**

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556*

**Safak Bulut, Ingo Krossing**

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg, Germany*

**Roland Kalb**

*Proionic GmbH, Parkring 18, Trakt H/1, A-8074 Grambach bei Graz, Austria*

**Table S1.** Vaporization enthalpies,  $\Delta_1^g H_m^o$ , of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  available in the literature.

$T\text{-range} /$ K	$T_{\text{av}} /$ K	$\Delta_1^g H_m^o (T_{\text{av}})$  kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K) <sup>a</sup>  kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_1^g H_m^o$ (298.15 K) <sup>b</sup>  kJ·mol <sup>-1</sup>	Ref
[C <sub>1</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
345 - 400	381.6	119.9 ± 1.0	<b>128.2</b>	<b>125.7</b>	<b>QCM</b>
	590.0	104.3 ± 1.6	<b>133.5</b>		<b>TGA</b>
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
442 - 484	462.6	118.8 ± 2.7	135.2	128.1	12
300 - 550	430	120.0 ± 2.0	133.2	127.4	5
400 - 560	480	130 ± 10.0	148.2	140.2	13
	577.8	110.4 ± 2.4	138.4	126.1	10
499 - 538	516.4	114.74 ± 6.8	136.5	127.0	4
473 - 523	495.5	120.6 ± 2.1	140.3	131.7	7
359 - 436	398	120 ± 3.0	130	125.6	6
545 - 600	573	109.3 ± 1.7	136.8	124.8	9
445 – 483	464.36	114.6 ± 0.4	131.2	124.0	14
362 - 395	378	118.6 ± 1.0	<b>126.9</b>	<b>123.0</b>	<b>3</b>
480 - 570	520.2	110.5 ± 1.5	<b>132.7</b>		<b>1</b>
[C <sub>3</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
360 - 402	380.3	121.4 ± 1.0	<b>129.6</b>	<b>127.6</b>	<b>QCM</b>
	546.2	108.8 ± 2.6	<b>133.6</b>		<b>TGA</b>
453 - 493	473.0	113.3 ± 0.5	130.8	126.6	14
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
458 - 517	487	120.0 ± 3.6	138.9	132.6	11
438 - 517	476.2	118.3 ± 3.4	136.1	130.2	12
300 - 550	440	119.0 ± 2.0	133.2	128.4	5
400 - 560	480	126 ± 6.0	144.2	138.1	13
	577.8	128.4 ± 3.0	156.4	147.0	10
478 - 528	503	118.5 ± 0.4	139	132.1	7
523 - 723	623	122	154.5	143.6	8
525 – 580	553	111.8 ± 1.6	137.3	128.8	9
463 – 487	475	177.8 ± 0.4	135.4	189.6	14

362 - 395	378	$124.4 \pm 1.0$	<b>132.4</b>		<b>2</b>
513 - 572	541.8	$113.5 \pm 1.5$	<b>137.8</b>	<b>129.7</b>	<b>15</b>
[C <sub>5</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
362 - 404	381.7	$127.8 \pm 1.0$	<b>136.2</b>		<b>QCM</b>
	560.8	$110.5 \pm 1.9$	<b>136.8</b>	<b>135.9</b>	<b>TGA</b>
457 - 493	475.0	$123.0 \pm 0.5$	140.7	140.1	14
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
446 - 494	461.1	$123.5 \pm 1.6$	139.8	137.5	12
300 - 550	445	$123.05 \pm 2.0$	137.7	135.6	5
400 - 560	480	$133.05 \pm 12.0$	151.2	148.6	13
	577.8	$144.5 \pm 2.2$	172.5	168.4	10
478 - 528	503	$124.15 \pm 0.7$	144.6	141.7	7
465 - 489	477.35	$126.1 \pm 1.0$	144	141.4	14
362 - 405	383	$131.6 \pm 1.0$	<b>140.1</b>		<b>2</b>
513 - 571	541.8	$118.0 \pm 1.8$	<b>142.3</b>	<b>138.9</b>	<b>15</b>
[C <sub>7</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
364 - 406	385.3	$133.5 \pm 1.0$	<b>142.2</b>		<b>QCM</b>
	553.7	$114.3 \pm 1.9$	<b>139.9</b>	<b>143.4</b>	<b>TGA</b>
465 - 493	478.9	$128.7 \pm 0.4$	146.8	149.3	20
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
455 - 498	474.7	$132.15 \pm 1.6$	149.8	148.3	12
300 - 550	450	$133.05 \pm 2.0$	148.2	146.9	5
	577.8	$162.95 \pm 2.7$	190.9	188.5	10
478 - 528	503	$132.35 \pm 0.5$	152.8	151.1	7
473 - 495	484.1	$128.6 \pm 0.9$	147.2	145.6	14
372 - 402	387	$136.8 \pm 1.0$	<b>145.7</b>		<b>2</b>
513 - 571	541.8	$122.6 \pm 1$	<b>147.0</b>	<b>144.8</b>	<b>15</b>
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
479 - 495	487.38	$136.0 \pm 0.5$	155	161.7	14
380 - 410	394.6	$142.5 \pm 1.0$	<b>152.1</b>		<b>2</b>
493 - 552	522	$125.2 \pm 1.0$	<b>147.5</b>	<b>155.6</b>	<b>15</b>
[C <sub>12</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
481 - 493	486.85	$140.3 \pm 0.8$	<b>159.2</b>	172.0	14
392 - 425	408.4	$147.0 \pm 1.0$	<b>158</b>	<b>165.5</b>	<b>2</b>

503 - 562	533.5	126 ± 1.1	<b>149.5</b>		<b>15</b>
[C <sub>14</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
400 - 432	416.2	152.5 ± 1.0	<b>164.3</b>	<b>171.1</b>	<b>2</b>
513 - 571	541.8	132.7 ± 1.0	<b>157.1</b>		<b>15</b>
[C <sub>16</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
405 - 445	424.8	156.3 ± 1.0	<b>169</b>	<b>177.8</b>	<b>2</b>
513 - 571	541.8	136.4 ± 1.4	<b>160.8</b>		<b>15</b>
[C <sub>18</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]					
410 - 452	430.3	162.4 ± 1.0	<b>175.6</b>	<b>183.2</b>	<b>2</b>
546 - 621	582.5	138.5 ± 1.4	<b>166.8</b>		<b>15</b>

<sup>a</sup> Enthalpies of vaporization for ILs were adjusted to 298.15 K with  $\Delta_1^g C_p = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Enthalpies of vaporization for ILs were adjusted to 298.15 K with  $\Delta_1^g C_p$  from Table 3, column 3.

#### References to Table S1:

- [1] S.P. Verevkin, Dz.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, R.V. Ralys, C. Schick, *Thermochim. Acta* (2012), submitted.
- [2] Dz.H. Zaitsau, S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, A. Heintz, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 3609-3613.
- [3] S.P. Verevkin, Dz.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, A. Heintz, *J. Phys. Chem B* 115 (2011) 12889–12895.
- [4] V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.* 129 (2007) 3930-3937.
- [5] J.P. Armstrong, C. Hurst, R.G. Jones, P. Licence, K.R.J. Lovelock, C.J. Satterley, I.J. Villar-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 982-990.
- [6] K.R.J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, R.G. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8893–8901.
- [7] H. Luo, G.A. Baker, S. Dai, *J. Phys. Chem B* 112 (2008) 10088-10081.
- [8] F. Heym, B.J.M. Etzold, Ch. Kern, A. Jess, *Green Chem.* 13 (2011) 1453-1466.
- [9] C. Wang, H. Luo, H. Li, S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7246-7250.
- [10] L.M.N.B.F. Santos, J.N. Canongia Lopes, J.A.P. Coutinho, J.M.S.S. Esperanca, L.R. Gomes, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 284-285.
- [11] Y.U. Paulechka, Dz.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, *Thermochim. Acta* 439 (2005) 158-160.
- [12] Dz.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Phys. A* 110 (2006) 7303-7306.
- [13] A.B. Tolstoguzov, *Mass Spectrometry* 4 (2007) 283-288.

[14] M.A.A. Rocha, C.F.R.A.C. Lima, L.M.S.R. Gomes, B. Schroder, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.M.S.S. Esperanca, L.P.N. Rebelo, K. Shimizu, J.N.A.C. Lopez, L.M.N.B.F. Santos, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 10919-10926.

[15] S. P. Verevkin, Dz. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, R. V. Ralys, A. V. Yermalayeu, C. Schick. J. Chem. Thermodyn. 54 (2012) 433–437.

**Table S2.** Experimental vaporization enthalpies,  $\Delta_1^g H_m^\circ$ , of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  measured in this work

$T_{\text{av}}, \text{K}$	$\Delta_1^g H_m^\circ (T_{\text{av}}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_1^g H_m^\circ (380 \text{ K}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_1^g H_m^\circ (572 \text{ K}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Method
$[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
381.6	$119.9 \pm 1.0$	120.1		QCM
590.0	$104.3 \pm 1.6$		106.1	TGA
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
378	$118.6 \pm 2.5$	118.4		QCM
520.2	$110.5 \pm 1.5$		105.3	TGA
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
380.3	$121.4 \pm 1.0$	121.43		QCM
546.2	$108.8 \pm 2.6$		106.2	TGA
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
378	$124.4 \pm 2.5$	124.2		QCM
541.8	$113.5 \pm 1.5$		110.5	TGA
$[\text{C}_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
381.7	$127.8 \pm 1.0$	128.0		QCM
560.8	$110.5 \pm 1.9$		109.4	TGA
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
383	$131.6 \pm 2.5$	131.9		QCM
541.8	$118.0 \pm 1.8$		115.0	TGA
$[\text{C}_7\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
385.3	$133.5 \pm 1.0$	134.0		QCM
553.7	$114.3 \pm 1.9$		112.5	TGA
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
387	$136.8 \pm 2.5$	137.5		QCM
541.8	$122.6 \pm 1$		119.6	TGA
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
394.6	$142.5 \pm 2.5$	144.0		QCM
522	$125.2 \pm 1.0$		120.2	TGA
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
408.4	$147.0 \pm 2.5$	149.8		QCM
533.5	$126 \pm 1.1$		122.2	TGA
$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$				
416.2	$152.5 \pm 2.5$	156.1		QCM
541.8	$132.7 \pm 1.0$		129.7	TGA



[C <sub>16</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]				
424.8	156.3 ± 2.5	160.8		QCM
541.8	136.4 ± 1.4		133.4	TGA
[C <sub>18</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]				
430.3	162.4 ± 2.5	167.4		QCM
582.5	138.5 ± 1.4		139.6	TGA

**Table S3.** Heat capacity differences between liquid and gas phases for  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  and heat capacities for liquid  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$C_{p,m}^o$ (l, 298 K)	$\Delta_l^g C_{p,m}^o$ ( $T_{av}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta_l^g C_{p,m}^o$ (298 K) <sup>b</sup>
1	2	3	4
$[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$	473.9 <sup>d</sup>	-73	-36.1
$[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	506.3	-56	-47.2
$[C_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$	536.4 <sup>d</sup>	-76	-59.0
$[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	565.4	-67	-64.7
$[C_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$	598.9 <sup>d</sup>	-96	-68.7
$[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	631.4	-86	-72.4
$[C_7\text{mim}][\text{NTf}_2]$	661.4 <sup>d</sup>	-114	-81.3
$[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	692.6	-121	-89.6
$[C_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	755.2 <sup>d</sup>	-136	-107.6
$[C_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	817.6	-167	-124.5
$[C_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	885.9 <sup>d</sup>	-161	-144.7
$[C_{16}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	942.6 <sup>d</sup>	-170	
$[C_{18}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1005.1 <sup>d</sup>	-157	

<sup>a</sup> Calculated using eq 12 from QCM-Langmuir and TGA data measured in this work. Correlation equation using only own QCM-Langmuir and TGA data (except for  $n=1$ , 12, and 18:

$$\Delta_l^g C_{p,m}^o = C_{p,m}^o(l, 298 \text{ K}) (-0.26 \pm 0.05) + (69 \pm 37) \text{ with } r^2 = 0.950$$

<sup>b</sup> The experimental difference between the molar heat capacities of the gaseous  $C_{p,m}^o(g)$  and the liquid  $C_{p,m}^o(l)$  n-alkanols with the analogous chain length.

All data from NIST Standard Reference Database [H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, and S.E. Stein, "Neutral Thermochemical Data" In NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved November 10, 2012)].

**Table S4.** Summary of MD simulation results.

Table S-1 Summary of MD Simulation Results.

<i>n</i>	vdW	Coulomb	Intr	$\Delta_l^g H_m^o$	$\rho$	$C_p^{res}(l)$	$C_p^{res}(g)$	$\Delta_l^g C_p^o$
	kJ·mol <sup>-1</sup>				kg·m <sup>3</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		
380 K								
1	77.79	47.27	6.62	130.18	1496	174.88	58.89	-115.98
2	80.56	43.88	6.71	129.25	1438	185.89	68.8	-117.09
3	84.09	43.8	6.48	132.62	1395	192.57	66.81	-125.76
4	87.52	42.77	6.75	136	1357	212.07	67.52	-144.55
5	91.67	41.84	7.25	138.93	1323	221.62	72.22	-149.4
6	95.5	41.4	7.37	142.43	1295	232.69	76.46	-156.23
7	98.82	41.23	7.6	146.1	1268	246.11	81.16	-164.95
8	102.48	40.6	8.16	149.8	1244	251.46	85.21	-166.25
9	106.62	40.1	7.96	153.02	1223	269.14	88.48	-180.66
10	110.53	40.31	8.81	157.84	1203	285.02	95.93	-189.09
11	114.47	40.24	9.04	162.15	1186	295.64	100.2	-195.44
12	117.93	39.49	9.71	165.76	1169	304.41	108.41	-196
572 K								
1	60.72	44.74	7.77	111.14	1294	148.8	57.12	-91.67
2	62.66	41.56	7.97	109.52	1239	161.59	60.22	-101.37
3	64.75	40.93	7.72	111.22	1201	162.53	62.61	-99.92
4	67.18	39.62	6.95	113.14	1167	176.12	61.41	-114.71
5	70.06	38.4	8.5	114.72	1137	183.98	68.9	-115.08
6	72.98	37.65	8.48	116.6	1111	190.15	69.4	-120.75
7	75.97	37.07	8.65	119.03	1089	195.62	78.14	-117.48
8	78.74	36.56	8.71	121.39	1066	206.58	76.82	-129.76
9	81.31	35.88	9.53	124.56	1048	208.62	83.74	-124.88
10	84.3	35.28	10.12	127	1031	228.78	83.88	-144.9
11	87.53	35.38	9.76	130.08	1015	225.88	83.58	-142.3
12	90.1	34.48	10.48	132.52	1001	229.49	90.64	-138.85

**Table S5.** The volumetric properties of  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  used in  $C_p-C_v(l, 298\text{ K})$  calculations.

Compound	$M$ , $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4V_{\text{m}}$ , $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4\alpha_{\text{T}}$ , $\text{K}^{-1}$	$W$ , $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^{10}\kappa_{\text{T}}$ , $\text{Pa}^{-1}$	$C_{\text{p}}-C_{\text{v}}$ , $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Reference			
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	391.32	<b>2.576</b>	<b>6.714</b>	<b>1240</b>			2002Kruwas			
		<b>2.566</b>					2002HeiKul			
		<b>2.571</b>	<b>6.571</b>				2005TokHay			
		<b>2.578</b>	<b>6.683</b>				2006JacHus			
		2.574	5.984				2004frecro			
		2.574	7.565				2007GarFre			
		<b>2.577</b>	<b>6.664</b>				2008WanLeh			
		<b>2.576</b>	<b>6.571</b>				2010SchZug			
		2.575	6.641	1240	4.950	68.41	average			
[C <sub>3</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	405.34	<b>2.747</b>	<b>5.930</b>	<b>1235</b>	<b>5.080</b>	56.70	2006EspVis			
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	419.36	<b>2.916</b>	<b>6.377</b>	<b>1228.8</b>			2004frecro			
		<b>2.918</b>	<b>6.509</b>				2005azeesp			
		<b>2.917</b>	<b>6.677</b>				2002kruwas			
		<b>2.913</b>	<b>6.529</b>				2005TokHay			
		<b>2.933</b>					2001hudvis			
		<b>2.916</b>	<b>6.693</b>				4.980	76.18	2006JacHus	
		<b>2.918</b>	<b>6.243</b>						2006toktsu	
		<b>2.924</b>	<b>6.677</b>						2006TroCer	
		<b>2.921</b>	<b>6.674</b>						2006TroCer	
		<b>2.917</b>	<b>6.605</b>						2007JacHus	
		<b>2.916</b>	<b>6.641</b>						2007JacHus2	
		<b>2.919</b>	<b>6.657</b>						2007HarKan	
		<b>2.919</b>	<b>6.724</b>						2008WanLeh	
		<b>2.917</b>	<b>6.607</b>						2009PalKan	
		<b>2.919</b>	<b>6.377</b>						2010AndArc	
									2006fredie	
									1227	
			2.919	6.586	1228.8	5.277	71.82	average		
[C <sub>5</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	434.40	<b>3.093</b>	<b>6.477</b>	<b>1230.7</b>	<b>5.331</b>	72.57	2006EspVis			
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]		3.240	6.443				2010BocHef			
		<b>3.266</b>					2004FitKne			
		3.276	7.468				2005TokHay			
		<b>3.266</b>	<b>6.569</b>				2005KatGme			
		<b>3.264</b>	<b>6.701</b>				5.410	80.77	2005azeesp	
		<b>3.265</b>	<b>6.714</b>						2006LacMor	
		<b>3.263</b>	7.586						2006toktsu	
		<b>3.262</b>	<b>6.600</b>						2006KumKam	
		<b>3.262</b>	<b>6.530</b>						2007WidMag	
		<b>3.261</b>	<b>6.694</b>						2007WidMag	
		<b>3.263</b>	<b>6.710</b>				5.340	82.05	2007KanMar	
		<b>3.265</b>							2008DomMar	
		<b>3.261</b>	<b>6.611</b>						2008Sed	
		<b>3.249</b>	<b>6.810</b>						2008EspGue	
		<b>3.261</b>	8.143					5.155	87.15	2008MuhMut
		<b>3.264</b>	7.822							2010AhoSen
										2006fredie
								1232		
			3.262	6.660	1226.85	5.527	78.05	average		
[C <sub>7</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	461.45	3.426	7.424		5.677	96.15	2007GarFre			
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	475.48	3.686					2004FitKne			
		<b>3.597</b>	<b>7.565</b>				2005TokHay			
		<b>3.589</b>	<b>8.188</b>				2005KatGme			
		<b>3.599</b>	<b>8.383</b>				2006ZaiKab			
		<b>3.602</b>	<b>7.519</b>				2006toktsu			
		<b>3.600</b>					2007AloArc			
		<b>3.597</b>	<b>8.701</b>				5.407	141.3	2007GarFre	
		<b>3.603</b>							2008AloArc	
									2006Fredie	
		<b>1232</b>								

		3.598	8.071	1232	6.134	107.2	average
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	499.5	<b>3.908</b>	6.685		6.142	75.94	2008TomCar

In bold listed the chosen values.

### References:

- 2004 frecro Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. J. Chem. Eng. Data 2004, 49, 954-964
- 2006 fredie Frez, C.; Diebold, G. J.; Tran, C. D.; Yu, S. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 1250-1255
- 2002Kruwas Krummen, M.; Wasserscheid, P.; Gmehling, J. J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 1411-1417
- 2002HeiKul Heintz, A.; Kulikov, D. V.; Verevkin, S. P. J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 894-899
- 2005TokHay Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (13), 6103-6110
- 2006JacHus Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. Green Chem. 2006, 8, 172-180
- 2007GarFre Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1881-1888
- 2008WanLeh Wandschneider, A.; Lehmann, J. K.; Heintz, A. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 596-599
- 2010SchZug Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J. J. Chem. Eng. Data 2010, 55 (5), 1784-1788
- 2006TroCer Troncoso, J.; Cerdeirina, C. A.; Sanmamed, Y. A.; Romani, L.; Rebelo, L. P. N. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 1856-1859
- 2005azeesp de Azevedo, R. G.; Esperanca, J. M. S. S.; Szydlowski, J.; Visak, Z. P.; Pires, P. F.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. J. Chem. Thermodyn. 2005, 37, 888-899
- 2001hudvis Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. Green Chem. 2001 (3), 156-164
- 2006toktsu Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. J. Phys. Chem. B 2006, 110 (39), 19593-19600
- 2007JacHus Jacquemin, J.; Husson, P.; Mayer, V.; Cibulka, I. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 2204-2211
- 2007JacHus2 Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. J. Solution Chem. 2007, 36, 967-979
- 2007HarKan Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. J. Chem. Eng. Data 2007, 52 (3), 1080-1085
- 2009PalKan Palgunadi, J.; Kang, J. E.; Nguyen, D. Q.; Kim, J. H.; Min, B. K.; Lee, S. D.; Kim, H.; Kim, H. S. Thermochim. Acta 2009, 494, 94-98
- 2010AndArc Andreatta, A. E.; Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. J. Solution Chem. 2010, 39 (3), 371-383
- 2006Zaikab Zaitsau Dz. H.; Kabo G. J.; Strechan A. A.; Paulechka Y. U.; Tschersich A.; Verevkin S. P.; Heintz A. J. Chem. Phys. A, 2006, 110, 22, 7303 - 7306.
- 2006EspVis Esperanca, J. M. S. S.; Visak, Z. P.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 2009-2015
- 2007WidMag Widegren, J. A.; Magee, J. W. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 2331-2338
- 2004FitKne Fitchett, B. D.; Knepp, T. N.; Conboy, J. C. J. Electrochem. Soc. 2004, 151 (7), E219-E225
- 2005KatGme Kato, R.; Gmehling, J. J. Chem. Thermodyn. 2005, 37, 603-619
- 2006LacMor Lachwa, J.; Morgado, P.; Esperanca, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 2215-2221
- 2006KumKam Kumelan, J.; Kamps, A. P. -S.; Tuma, D.; Maurer, G. J. Chem. Thermodyn. 2006, 38 (11), 1396-1401
- 2007KanMar Kandil, M. E.; Marsh, K. N.; Goodwin, A. R. H. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 2382-2387
- 2008DomMar Domanska, U.; Marciniak, A. <http://Ilt thermo.boulder.nist.gov>
- 2008Sed Seddon, K. R. Densities of Ionic Liquid for IUPAC Project. <http://Ilt thermo.boulder.nist.gov>
- 2008EspGue Esperanca, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 867-870
- 2008MuhMut Muhammad, A.; Mutalib, M. I. A.; Wilfred, C. D.; Murugesan, T.; Shafeeq, A. J. Chem. Thermodyn. 2008, 40, 1433-1438
- 2010AhoSen Ahoosini, A.; Sensesich, B.; Weatherley, L. R.; Scurto, A. M. J. Chem. Eng. Data 2010, 55 (4), 1611-1617
- 2007AloArc Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 2409-2412
- 2008AloArc Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 1750-1755
- 2008TomCar Tome, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 1914-1921

**Table S6.** The results of the temperature dependence of frequency shift velocity  $df/dt$  of the QCM for  $[C_n\text{mim}][\text{Ntf}_2]$  and vaporization enthalpies  $\Delta_1^g H_m^o(T)$

Run	$T / \text{K}$	$df/dt / \text{Hz}\cdot\text{s}^{-1}$	$T^1 / \text{K}^{-1}$	$R\cdot\ln(df/dt\cdot T^{1/2})$	$\frac{\Delta_1^g H_m^o(T)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
<hr/>					
$[C_1\text{mim}][\text{Ntf}_2]$					
$\Delta_1^g H_m^o(298\text{ K}) = 127.5 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
$\ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = -\frac{84.9}{R} - \frac{157350}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{100}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$					
1	399.62	0.5341	0.002502	48.98	117.4
	394.62	0.3477	0.002534	44.10	117.9
	389.62	0.2218	0.002567	39.04	118.4
	384.63	0.1398	0.002600	33.85	118.9
	379.63	0.08610	0.002634	28.46	119.4
	374.64	0.05221	0.002669	22.92	119.9
	369.67	0.03117	0.002705	17.24	120.4
	364.67	0.01840	0.002742	11.44	120.9
	359.69	0.01072	0.002780	5.517	121.4
2	402.15	0.6803	0.002487	51.65	117.1
	397.12	0.4423	0.002518	46.76	117.6
	392.14	0.2864	0.002550	41.83	118.1
	387.14	0.1815	0.002583	36.70	118.6
	382.15	0.1124	0.002617	31.37	119.1
	377.17	0.06813	0.002651	25.84	119.6
	372.19	0.04013	0.002687	20.05	120.1
	367.19	0.02285	0.002723	13.96	120.6
3	392.31	0.2820	0.002549	41.75	118.1
	387.33	0.1770	0.002582	36.54	118.6
	382.32	0.1098	0.002616	31.22	119.1
	377.33	0.06700	0.002650	25.74	119.6
	372.34	0.04051	0.002686	20.17	120.1
	367.34	0.02396	0.002722	14.40	120.6
	362.34	0.01410	0.00276	8.560	121.1
	356.15	0.007099	0.002808	1.063	121.7
	351.26	0.004085	0.002847	-4.972	122.2
	345.37	0.002036	0.002895	-12.52	122.8
<hr/>					
$[C_3\text{mim}][\text{Ntf}_2]$					
$\Delta_1^g H_m^o(298\text{ K}) = 129.6 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
$\ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = -\frac{85.23}{R} - \frac{159425}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{100}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$					

1	401.66	0.7738	0.002490	52.59	119.3
	396.77	0.4986	0.002520	47.66	119.7
	391.91	0.3211	0.002552	42.72	120.2
	386.93	0.2010	0.002584	37.50	120.7
	381.95	0.1237	0.002618	32.11	121.2
	376.96	0.07469	0.002653	26.54	121.7
	371.65	0.04272	0.002691	20.42	122.3
	366.36	0.02447	0.002730	14.30	122.8
2	394.39	0.3939	0.002536	45.08	120.0
	389.43	0.2529	0.002568	40.07	120.5
	384.48	0.1577	0.002601	34.81	121.0
	379.47	0.09743	0.002635	29.45	121.5
	374.49	0.05970	0.002670	24.00	122.0
	369.51	0.03392	0.002706	17.90	122.5
	364.53	0.02072	0.002743	12.39	123.0
	359.55	0.01125	0.002781	5.877	123.5
[C <sub>5</sub> mim][Ntf <sub>2</sub> ]					

$$\Delta_f^{\circ} H_m^{\circ}(298\text{ K}) = 136.1 \pm 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = -\frac{92.29}{R} - \frac{165920}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{100}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

1	396.88	0.4051	0.002520	45.97	126.2
	391.90	0.2546	0.002552	40.79	126.7
	386.92	0.1569	0.002585	35.43	127.2
	381.94	0.09462	0.002618	29.88	127.7
	376.96	0.05488	0.002653	23.98	128.2
	371.99	0.03140	0.002688	17.96	128.7
	367.01	0.01840	0.002725	12.11	129.2
	362.23	0.01081	0.002761	6.322	129.7
2	403.79	0.7918	0.002477	53.34	125.5
	399.01	0.5109	0.002506	48.45	126.0
	394.42	0.3282	0.002535	43.57	126.5
	389.43	0.2033	0.002568	38.26	127.0
	384.45	0.1224	0.002601	32.70	127.5
	379.46	0.07142	0.002635	26.86	128.0
	374.50	0.04173	0.002670	21.02	128.5
	369.50	0.02479	0.002706	15.29	129.0
	364.52	0.01380	0.002743	9.007	129.5
[C <sub>7</sub> mim][Ntf <sub>2</sub> ]					

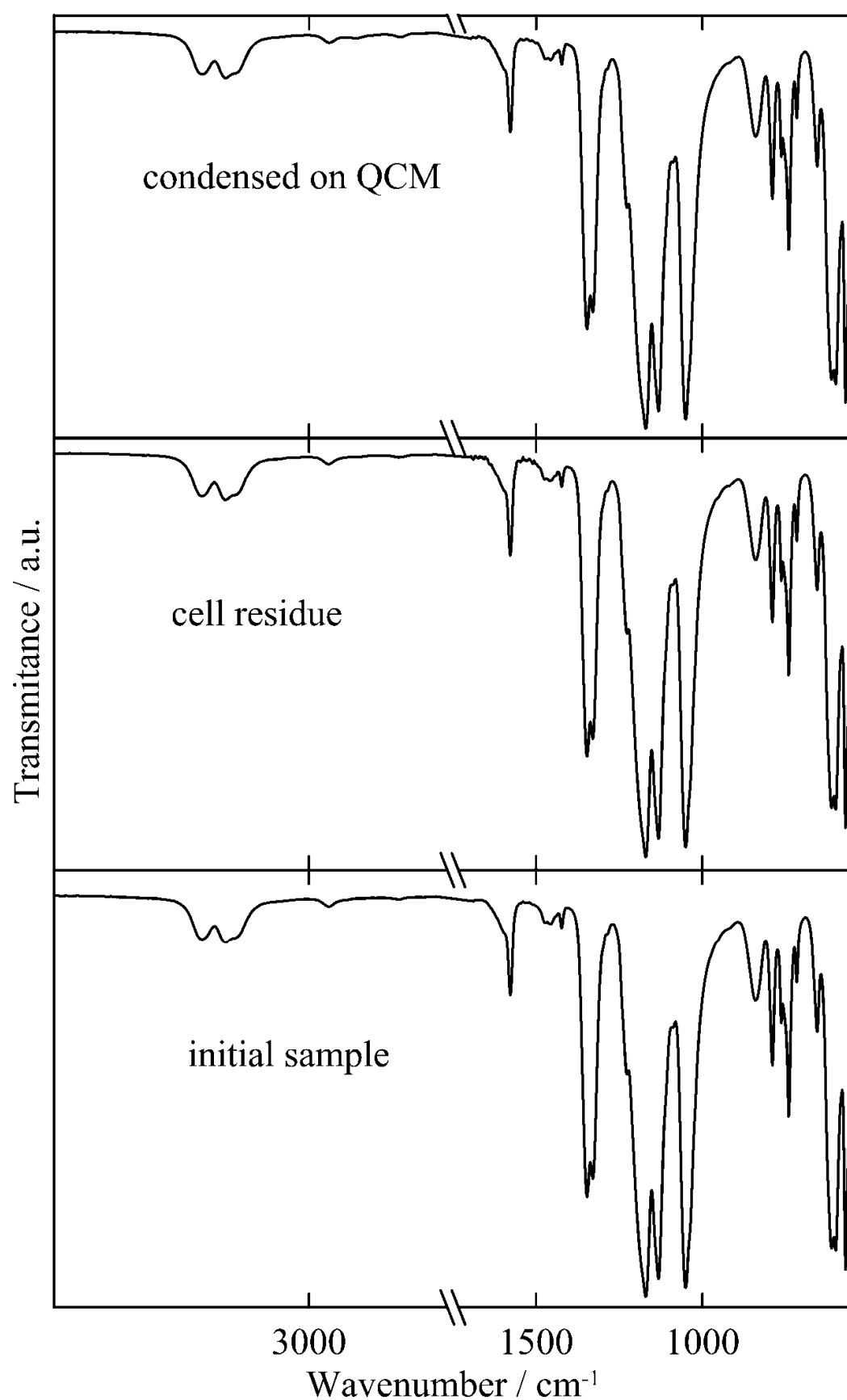
$$\Delta_f^{\circ} H_m^{\circ}(298\text{ K}) = 142.1 \pm 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = -\frac{101.8}{R} - \frac{171944}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{100}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

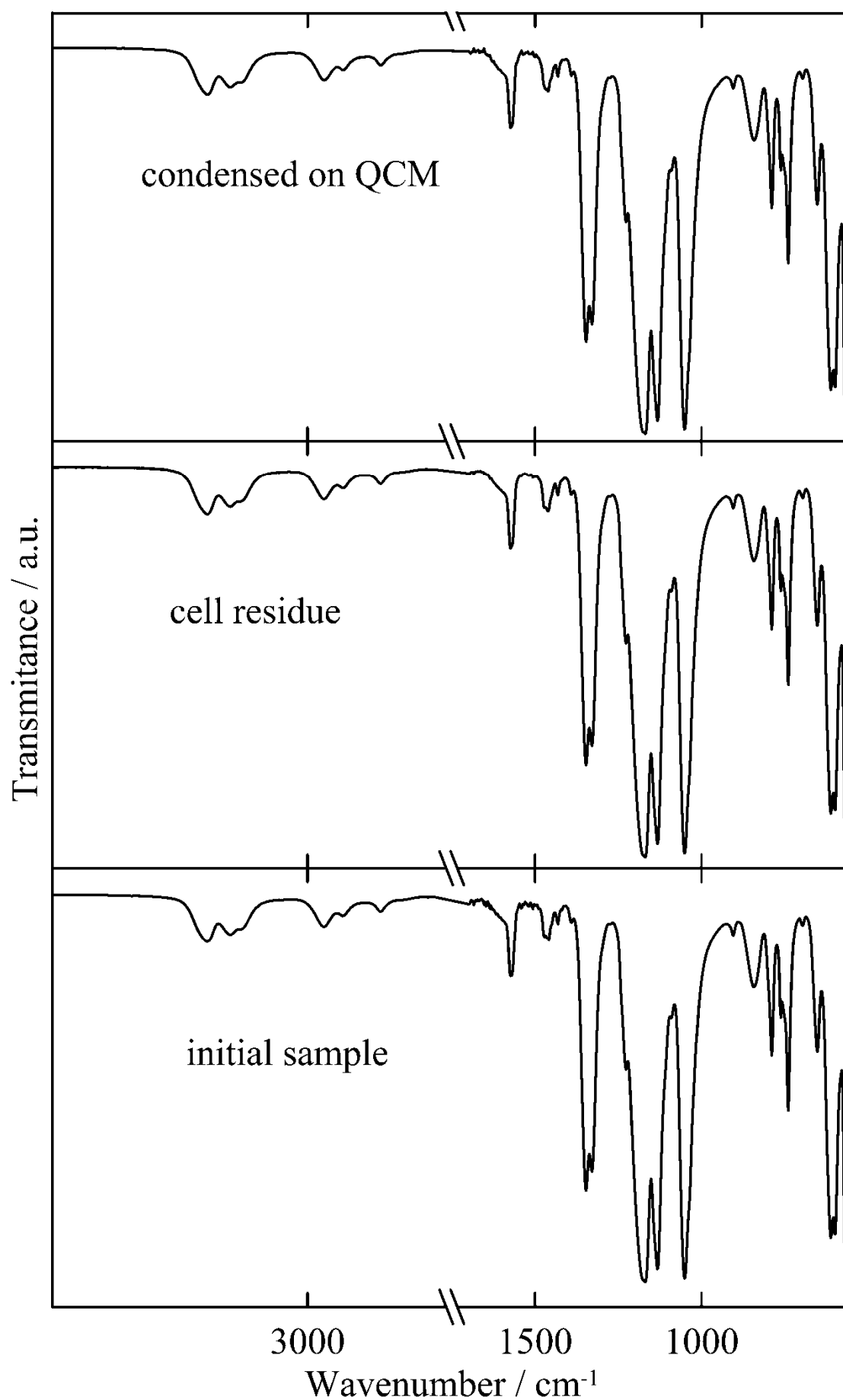
—1—	406.35	0.6096	0.002461	51.82	131.3
-----	--------	--------	----------	-------	-------

	401.61	0.3810	0.002490	46.69	131.8
	396.75	0.2378	0.002520	41.50	132.3
	391.97	0.1441	0.002551	36.08	132.7
	386.99	0.08725	0.002584	30.57	133.2
	381.99	0.05176	0.002618	24.88	133.7
	377.22	0.03036	0.002651	19.13	134.2
	372.05	0.01662	0.002688	12.68	134.7
	367.15	0.009439	0.002724	6.600	135.2
	404.00	0.4879	0.002475	49.36	131.5
	399.18	0.3039	0.002505	44.18	132.0
	394.30	0.1861	0.002536	38.82	132.5
2	389.53	0.1132	0.002567	33.42	133.0
	384.57	0.06755	0.002600	27.79	133.5
	379.76	0.03971	0.002633	22.06	134.0
	374.58	0.02228	0.002670	15.83	134.5
	369.99	0.01317	0.002703	10.17	134.9
	364.39	0.006777	0.002744	3.059	135.5

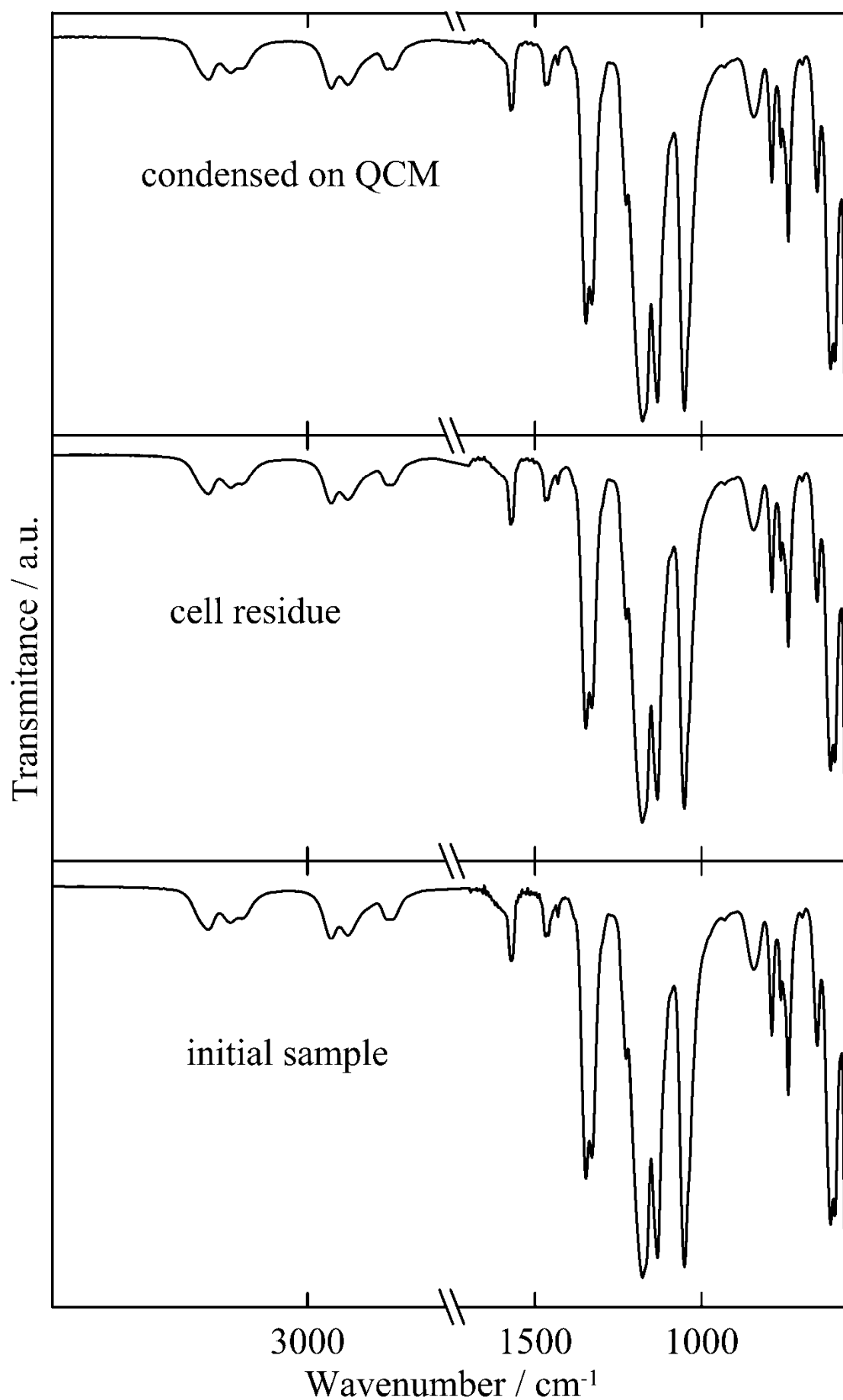




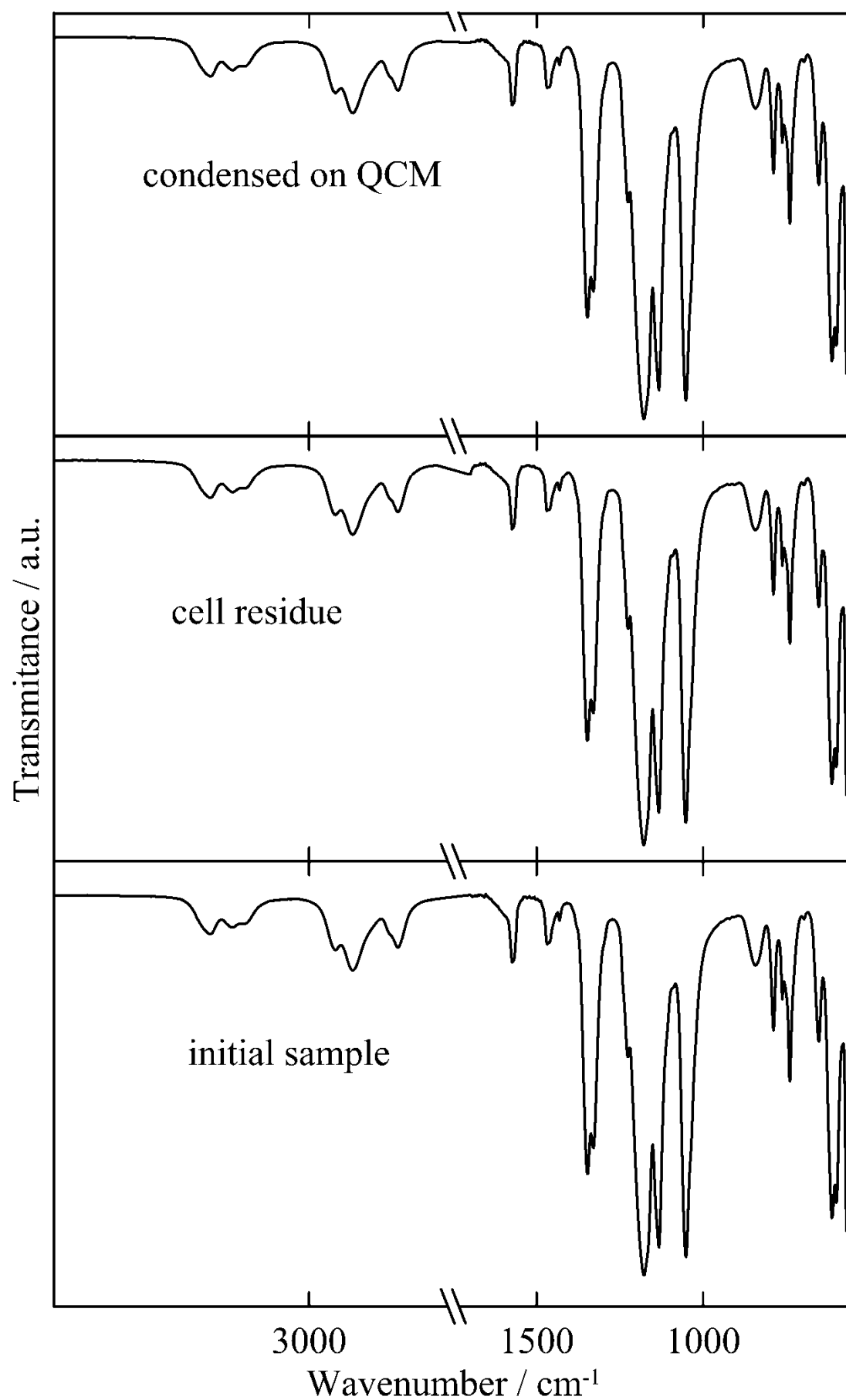
**Figure S1.** The IR spectra for  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$  during enthalpy of vaporization investigation with QCM method



**Figure S2.** The IR spectra for  $[C_3mim][NTf_2]$  during enthalpy of vaporization investigation with QCM method



**Figure S3.** The IR spectra for  $[C_5mim][NTf_2]$  during enthalpy of vaporization investigation with QCM method



**Figure S4.** The IR spectra for [C<sub>7</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] during enthalpy of vaporization investigation with QCM method

## Synthesis

**Techniques and instruments:** All reactions were carried out in an inert atmosphere using standard vacuum and Schlenk techniques or a glove box. All solvents were dried over  $\text{CaH}_2$  or  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  and distilled afterwards. NMR data were recorded from solutions in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at room temperature on a Bruker Biospin Avance II+ 400MHz WB spectrometer and the software Topspin 2.1 was used. Chemical shifts are reported with respect to the following reference substances:  $\text{SiMe}_4$  for  $^1\text{H}$  NMR,  $\text{CCl}_3\text{F}$  for  $^{19}\text{F}$  NMR. The FT-IR spectra were measured on a Nicolet Magna-IR with the ATR (Attenuated Total Reflection) technique and with a Bruker Alpha P with a Platinum ATR QuickSnap Modul. A Diamond crystal was used for the measurements; the FT-Raman spectra were recorded on a Bruker VERTEX 70 spectrometer equipped with a Bruker RAM II module with highly sensitive nitrogen cooled Ge detector.

The commercially not available set of uneven  $\text{C}_n\text{MIM}[\text{NTf}_2]$  ILs was prepared by anion metathesis according to reaction



All ILs were fully characterized by IR, Raman and NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  nuclei). Purity was additionally always controlled by  $^7\text{Li}$ -NMR spectra, to ensure the absence of lithium halides. The  $[\text{NTf}_2]^-$  based ILs were dried at  $60\text{ }^\circ\text{C} / 10^{-3}\text{ mbar}$  until water contents of  $<20\text{ ppm}$  were achieved (Karl-Fischer-titration).



**3.4.10 Patent: Liquid for Compressing a Gaseous Medium and Use of the Same**

R. Kalb, M. Kotschan; *WO2006120145*; applied and granted in US, KR, JP, EP, CN, AU

R. Kalb invented the basic concept of the patented liquid and method; furthermore he performed all of the conceptual and most of the practical experimental work and evaluated the vast majority of the results. He wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. November 2006 (16.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/120145 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**F04F 1/06** (2006.01) **C07D 233/54** (2006.01)  
**C07C 211/62** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062009

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Mai 2006 (03.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 779/2005 6. Mai 2005 (06.05.2005) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LINDE AG** [DE/DE]; Abraham-Lincoln-Str. 21, 65189 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOTSCHAN, Michael** [AT/AT]; Matthäus Krenauer Strasse 14/30, A-8700 Leoben (AT). **KALB, Roland** [AT/AT]; Gösserstrasse 44/5, A-8700 Leoben (AT).

(74) Anwalt: **VINAZZER, Edith**; Schönburgstrasse 11/7, A-1040 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID FOR COMPRESSING A GASEOUS MEDIUM AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKEIT ZUR VERDICHTUNG EINES GASFÖRMIGEN MEDIUMS UND VERWENDUNG DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a liquid for compressing a gaseous medium, which liquid transmits the force required for compression directly onto the gas. The liquid has a steam pressure of less than  $10^{-3}$  mbar.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums, welche die zur Verdichtung notwendige Kraft direkt auf das Gas überträgt. Die Flüssigkeit weist einen Dampfdruck kleiner  $10^{-3}$  mbar auf.

WO 2006/120145 A1

**5 FLÜSSIGKEIT ZUR VERDICHTUNG EINES GASFÖRMIGEN MEDIUMS UND  
VERWENDUNG DERSELBEN**

- 10 Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums, welche die zur Verdichtung erforderliche Kraft direkt auf das Gas überträgt.

Bei bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Verdichten eines gasförmigen Mediums kommen gegenwärtig üblicher Weise Kolbenverdichter bzw.

- 15 Kolbenverdichtersysteme zur Anwendung. Kolbenverdichter benötigen entsprechende Abdichtungssysteme, um das zu verdichtende Medium von dem den Kolben antreibenden Medium, beispielsweise Hydrauliköl, zu trennen.

Beispielsweise bei der Verdichtung von Wasserstoff, Erdgas und hoch reinen

- 20 Medien sind passgenaue Zylinder mit Kolben und entsprechend wirksame dynamische Dichtsysteme erforderlich, die üblicher Weise hohe Produktions- sowie Wartungskosten verursachen.

In einer noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen

- 25 Aktenzeichen 102004046316.6 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Verdichten eines gasförmigen Mediums beschrieben, bei welchem die Verdichtung des gasförmigen Mediums durch eine Flüssigkeit erfolgt, in welcher sich das gasförmige Medium nicht löst und / oder die von dem gasförmigen Medium rückstandsfrei trennbar ist.

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums bereitzustellen, welche als Betriebsmittel, zur Übertragung der zur Verdichtung notwendigen Kraft direkt auf das Gas besonders geeignet ist. Darüber hinaus soll die Flüssigkeit zur Verdichtung des gasförmigen Mediums auch

dafür geeignet sein, in konventionellen Verdichtern und Kompressoren eingesetzt werden zu können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Flüssigkeit einen  
5 Dampfdruck kleiner  $10^{-3}$  mbar aufweist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Flüssigkeit einen Dampfdruck kleiner  $10^{-6}$  mbar, insbesondere sogar kleiner  $10^{-9}$  mbar, auf.

10 Eine Flüssigkeit mit einem derart niedrigen Dampfdruck ist besonders dafür geeignet, als „flüssiger Verdichterkolben“ eingesetzt zu werden, da ein Verschleppen der Flüssigkeit in das zu verdichtende Gas durch Verdampfen vermieden ist. Mit dem niedrigen Dampfdruck sind vorteilhafter Weise eine geringe Entflammbarkeit, eine geringe Kompressibilität und eine gute Leitfähigkeit  
15 verbunden.

Im Rahmen der Erfindung eignen sich besonders solche Flüssigkeiten zur Verdichtung des gasförmigen Mediums, die im Druckbereich des Verdichtungsvorganges thermisch stabil sind und welche keine oder nur eine sehr  
20 geringe Löslichkeit für das jeweilige gasförmige Medium aufweisen.

Eine besondere Eignung besitzen Flüssigkeiten, die ionische Verbindungen oder Gemische mehrerer ionischer Verbindungen der allgemeinen Formel  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  sind,

- 25 - wobei das betreffende Kation  $[Q^+]$  ein quaterniertes oder protoniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter oder protonierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,
- wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, zum Teil gleich oder unterschiedlich  
30 sind,
- wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Protonen (Wasserstoffatome), lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind,

- wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),
- wobei  $[Z^{n-}]$  ein Anion mit der negativen Ladungszahl  $n^-$  ist oder auch
- ein mit  $m$  Wasserstoffatomen protoniertes Anion  $[H_m Z^{(n-m)-}]$  ist.

5

Gerade diese ionischen Verbindungen weisen jene Eigenschaften auf – thermische Stabilität im Temperatur- und Druckbereich der Verdichtung keine bzw. eine geringe Löslichkeit für das gasförmige Medium – die sie zur Verdichtung von gasförmigen Medien prädestinieren.

10

In diesem Zusammenhang wird auf die WO 2005/021484 A2 verwiesen, welche sich mit einem Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, ionischer Feststoffe oder Gemische derselben befasst. Die im Rahmen der gegenständlichen Erfindung einsetzbaren ionischen Verbindungen lassen sich mit den in dieser Druckschrift beschriebenen Verfahren effizient und kostengünstig herstellen.

15

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann  $[Z^{n-}]$  ein Anion sein, welches mit  $[Q^+]$  eine zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums geeignete ionische Verbindung bildet.

20

Alternativ dazu kann das  $[Z^{n-}]$  eines der folgenden Anionen sein: Tetrafluoroborat  $[BF_4^-]$ , Hexafluorophosphat  $[PF_6^-]$ , Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , Tris-(trifluormethylsulfonyl)methid  $[(CF_3SO_2)_3C^-]$ , Trifluormethansulfonat  $[CF_3SO_2^-]$ , Trifluoracetat  $[CF_3CO_2^-]$ , Methansulfonat  $[CH_3SO_2^-]$ , Dicyanamid,  $[NCNCN^-]$ ,

25

Tricyanamid  $[C(CN)_3^-]$ , Formiat, Propanoat, Butanoat, Heptafluorbutanoat, Pentanoat, Hexanoat, Heptanoat, Octanoat, Nonanoat, Decanoat, Ethansulfonat, Propansulfonat, Butansulfonat, Pentansulfonat, Hexansulfonat, Heptansulfonat, Octansulfonat, Nonansulfonat, Decansulfonat, Acetat, Chlorid, Bromid, Iodid, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Perbromat, Phosphat, Borat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat, Arylsulfat, Dialkylphosphat, Diarylphosphat, Alkylphosphonat, Arylphosphonat, Alkylcarboxylat, Arylcarboxylat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Alkylcarbonat, Arylcarbonat, Gluconat, Tartrat, Ascorbat, Lactat, Citrat, Benzoat, Salicylat etc. oder ein Derivat derselben.

30

Von den ionischen Verbindungen sind folgende, auch in Kombination miteinander, besonders geeignet: 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat (CAS 342573-75-5) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfat (CAS 401788-98-5) oder 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 331717-63-6) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 344790-87-0) oder Methyltributylammonium dibutylphosphat.

Einen niedrigen Dampfdruck in der Größenordnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-10}$  mbar weisen auch bestimmte molekulare Flüssigkeiten auf. Aus der Klasse dieser Flüssigkeiten eignet sich besonders ein Perfluoropolyether, ein Polyphenyl-Ether oder Polyphenyl-Thioether, Siliconöl, Mineralöl, synthetisches Öl oder ein Gemisch aus zumindest zwei dieser Substanzen.

Im Rahmen der Erfindung können auch Flüssigkeiten verwendet werden, die ein Gemisch aus zumindest einer ionischen Verbindung mit zumindest einer molekularen Flüssigkeit sind.

Die meisten im Rahmen der Erfindung zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums erwähnten und besonders geeigneten Flüssigkeiten weisen bereits günstige Schmier- Korrosions- und Dichtungseigenschaften auf. Für bestimmte Verwendungszwecke und auch beim Einsatz bestimmter Substanzen kann es jedoch von Vorteil sein, der Substanz bzw. der Flüssigkeit ionische oder molekulare Additive beizumischen, wie beispielsweise Korrosionsschutzadditive, Oxidationsschutz-Additive, Reduktionsschutz-Additive, pH-Puffersubstanzen und/oder Säurefänger, Komplexbildner, Emulgatoren, Dispergentien, Detergentien, Verschleißschutz-Additive, Extrem-Pressure-Additive, Friktionsmodifikatoren, Viskositätsmodifikatoren, Geliermittel, Dichtungsadditive, Konservierungsmittel, Pour-Point-Additive, Schauminhibitoren, Radikalfänger und Wasserregulatoren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Flüssigkeit eine Emulsion, gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Flüssigkeit flüssigkristallin sein oder ein Gemisch eines mikro- bis nanokristallinen Feststoffes mit zumindest einer ionischen und / oder zumindest einer molekularen Flüssigkeit sein. In manchen ihrer Kenngrößen verhalten sich derartige Flüssigkeiten eher wie

Feststoffe, was sie für ihre Verwendung zur Verdichtung von gasförmigen Medien besonders geeignet macht.

- Gemäß der Erfindung vorgeschlagene Flüssigkeiten werden bevorzugt in einem
- 5 Verdichter- oder Kompressorsystem zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums eingesetzt. Dabei kann die Flüssigkeit mit dem zu verdichtenden gasförmigen Medium unmittelbar die Phasengrenzfläche bilden oder es kann an der Phasengrenzfläche zu dem zu verdichtenden Gas eine Membran eingebracht sein.
- 10 Je nach ihren sonstigen Eigenschaften eignet sich die eingesetzte Flüssigkeit gleichzeitig vorteilhafter Weise auch dazu, als Mittel zum Betrieb von Ventilen, von Mess-, Regel- und Steuereinheiten, von Kühlsystemen, von bewegten mechanischen Teilen oder von Dichtungen des Verdichter- oder Kompressorsystem eingesetzt zu werden.
- 15 Die eingesetzte Flüssigkeit kann ferner unter den herrschenden oder vorgesehenen Betriebsbedingungen flüssig sein, jedoch vor der Inbetriebnahme des Verdichters oder Kompressors im festen Aggregatzustand vorliegen. Auf diese Weise ist auch ein vor der Inbetriebnahme des Verdichters oder Kompressors im festen
- 20 Aggregatzustand vorliegender ionischer Feststoff verwendbar.

Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

- 25 Einige der verwendeten Begriffe sind wie folgt zu verstehen:

**Ionische Flüssigkeiten:** Ionische Flüssigkeiten sind - im Sinne der anerkannten Literatur (z.B. Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); „*Ionic Liquids in Synthesis*“, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3-527-30515-7; Rogers, Robin D.;

30 Seddon, Kenneth R. (Eds.); „*Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry*“, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“) - flüssige organische Salze oder Salzgemische bestehend aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen, mit Schmelzpunkten von unter 100°C.

**Ionische Feststoffe:** Der Begriff „ionische Feststoffe“ beinhaltet in dieser Anmeldung Salze im Sinne der ionischen Flüssigkeiten, mit Schmelzpunkten von 100°C und höher. Es besteht neben diesem definitionsgemäß festgelegten Schmelzbereich und dem damit verbundenen Aggregatzustand kein

5 prinzipieller chemischer oder physikalischer Unterschied zu ionischen Flüssigkeiten.

**Ionische Verbindungen:** Sind alle ionischen Flüssigkeiten und ionischen Feststoffe im Sinne der oben angeführten Definitionen.

10 **Molekulare Flüssigkeiten:** Sind zum Unterschied zu Ionischen Verbindungen konventionelle, auf molekularer Basis aufgebaute Flüssigkeiten; sie sind daher nicht aus Ionen aufgebaut, also keine Salze.

Ionische Verbindungen – Verbindungen, welche ionische Flüssigkeiten oder

15 ionische Feststoffe sind - weisen äußerst interessante Eigenschaften auf, wie beispielsweise einen sehr geringen bis nahezu nicht messbaren Dampfdruck, einen sehr großen Liquidusbereich, gute elektrische Leitfähigkeit und ungewöhnliche Solvatations-Eigenschaften. Diese Eigenschaften prädestinieren sie für den Einsatz in verschiedenen Bereichen technischer Anwendungen. So können sie

20 beispielsweise als Lösungsmittel (bei organischer und anorganischer Synthese im Allgemeinen, bei der Übergangsmetallkatalyse, der Biokatalyse, der Phasentransfer-Katalyse, bei Mehrphasen-Reaktionen, in der Photochemie, in der Polymersynthese und der Nanotechnologie), als Extraktionsmittel (bei der flüssig-flüssig- und der flüssig-gasförmigen-Extraktion im Allgemeinen, der Entschwefelung

25 von Rohöl, der Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, der Flüssigmembranextraktion), als Elektrolyte (in Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Solarzellen, Sensoren, in der Elektrochromie, der Galvanotechnik, in der elektrochemischen Metallbearbeitung, in der elektrochemischen Synthese im Allgemeinen, bei der elektroorganischen Synthese, der Nanotechnologie), als

30 Schmierstoffe, als Thermofluide, als Gele, als Reagenzien zur organischen Synthese, in der „Green Chemistry“ (Ersatz für Volatile Organic Compounds), als Antistatika, in Spezialanwendungen der Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie, Kapillarzonenoelektrophorese), als Flüssigkristalle, etc. (unvollständige Aufzählung) eingesetzt werden. Diesbezüglich wird beispielsweise

auf „Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891“ und „Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157“ verwiesen.

5

Die Optimierung der Eigenschaften für die jeweilige Anwendung kann in weiten Grenzen durch eine Variation der Struktur von Anion und Kation bzw. eine Variation ihrer Kombination erfolgen, was den ionischen Flüssigkeiten die Bezeichnung „Designer Solvents“ (siehe beispielsweise Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37) eingebracht hat.

10

Zu den im Rahmen der Erfindung besonders geeigneten ionischen Verbindungen zählen niederschmelzende organische Salze, bestehend aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen, der allgemeinen Formel  $[Q^+][Z^{n-}]$ ,

15

- wobei das betreffende Kation  $[Q^+]$  ein quaterniertes oder protoniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter oder protonierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat (siehe Abbildung 1) ist,
- wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, teilweise gleich oder unterschiedlich sein können. Diese Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  können Protonen (Wasserstoffatome), lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sein, wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),
- wobei  $[Z^{n-}]$  ein Anion mit der negativen Ladungszahl  $n^-$  ist.

20

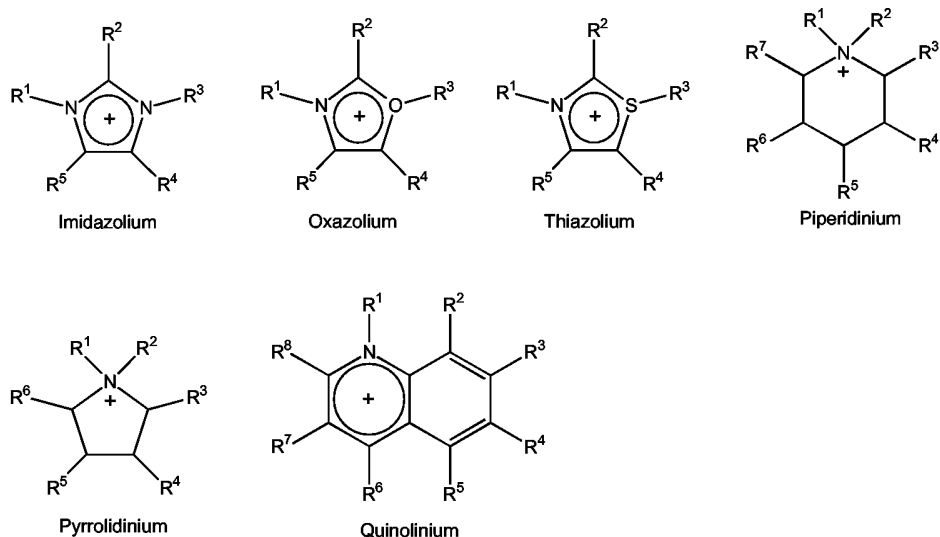
25

$[Z^{n-}]$  kann auch ein mit m Wasserstoffatomen protoniertes Anion  $[H_mZ^{(n-m)-}]$  sein. Im Falle des Phosphats  $[PO_4^{3-}]$  wären dies beispielsweise das Dihydrogenphosphat  $[H_2PO_4^-]$  und das Hydrogenphosphat  $[HPO_4^{2-}]$ . Grundsätzlich kann  $[Z^{n-}]$  ein Anion sein, welches mit  $[Q^+]$  eine zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums geeignete ionische Verbindung bildet.

30



- Bevorzugt ist  $[Z^n]$  eines der folgenden Anionen: Tetrafluoroborat  $[BF_4^-]$ , Hexafluorophosphat  $[PF_6^-]$ , Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , Tris-(trifluormethylsulfonyl)methid  $[(CF_3SO_2)_3C^-]$ , Trifluormethansulfonat  $[CF_3SO_2^-]$ , Trifluoracetat  $[CF_3CO_2^-]$ , Methansulfonat  $[CH_3SO_2^-]$ , Dicyanamid  $[NCNCN^-]$ ,
- 5 Tricyanamid  $[C(CN)_3^-]$ , Formiat, Propanoat, Butanoat, Heptafluorbutanoat, Pentanoat, Hexanoat, Heptanoat, Octanoat, Nonanoat, Decanoat, Ethansulfonat, Propansulfonat, Butansulfonat, Pentansulfonat, Hexansulfonat, Heptansulfonat, Octansulfonat, Nonansulfonat, Decansulfonat, Acetat, Chlorid, Bromid, Iodid, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Perbromat, Phosphat, Borat, Sulfat, Hydrogensulfat,
- 10 Alkylsulfat, Arylsulfat, Dialkylphosphat, Diarylphosphat, Alkylphosphonat, Arylphosphonat, Alkylcarboxylat, Arylcarboxylat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Alkylcarbonat, Arylcarbonat, Gluconat, Tartrat, Ascorbat, Lactat, Citrat, Benzoat, Salicylat etc. (unvollständige Aufzählung) oder ein Derivat derselben.
- 15 Die nachstehende, oben bereits erwähnte Abbildung 1 gibt Beispiele heteroalicyclischer und heteroaromatischer Kationen  $[Q^+]$ , wobei es sich um eine unvollständige Aufzählung handelt:

**Abbildung 1**

Anmerkung: Für die zusätzlichen Reste  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  gilt dieselbe Definition wie für die beschriebene Definition der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ .

Ionische Verbindungen eignen sich besonders gut als Medium bzw. Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums, insbesondere wegen ihres äußerst niedrigen bis nicht messbaren Dampfdruckes. Unter einem niedrigen Dampfdruck ist  
5 dabei ein Dampfdruck kleiner  $10^{-3}$  mbar, insbesondere kleiner  $10^{-6}$  bzw. sogar kleiner  $10^{-9}$  mbar, zu verstehen. Der niedrige Dampfdruck ist dafür verantwortlich, dass ein nicht erwünschtes Verschleppen der zur Verdichtung des gasförmigen Mediums eingesetzten Flüssigkeit bzw. ionischen Verbindung durch Verdampfen wirkungsvoll verhindert wird. Der äußerst niedrige Dampfdruck geht mit einer sehr  
10 geringen Entflammbarkeit und einer geringen Kompressibilität einher. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft ionischer Verbindungen ist ihre geringe Neigung zur elektrostatischer Aufladung, wodurch auch eine potentielle Zündung brennbarer Gase vermieden wird. Eine Vielzahl von Gasen, wie beispielsweise Wasserstoff und Kohlenmonoxid haben eine sehr geringe Löslichkeit in vielen ionischen  
15 Verbindungen, wodurch eine etwaige Schaumbildung und Kompressionsverluste minimiert werden. Ein weiterer Vorteil ist die gute Anpassbarkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften ionischer Verbindungen durch entsprechende Variation der Struktur von Kationen und Anionen und deren Kombination, in der erreichbaren hohen Stabilität gegenüber thermischen Belastungen und chemischen  
20 Einflüssen. Es sind hohe Zersetzungstemperaturen erreichbar und eine gute Redox-Stabilität.

Einige ionische Flüssigkeiten zeigen flüssigkristalline Eigenschaften und verhalten sich dadurch in manchen ihrer Kenngrößen eher wie Feststoffe als wie  
25 Flüssigkeiten, was sie für eine Anwendung als „flüssige Verdichterkolben“ besonders prädestiniert.

Zu den im Rahmen der Erfindung zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums besonders geeigneten ionischen Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck zählen:  
30 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat (CAS 342573-75-5) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfat (CAS 401788-98-5) oder 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 331717-63-6) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 344790-87-0) oder Methyltributylammonium dibutylphosphat. Auch

Gemische aus zumindest zwei dieser Substanzen können vorteilhafter Weise eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung kommen als Alternativen zu ionischen Flüssigkeiten

- 5 andere Flüssigkeiten, insbesondere molekulare Flüssigkeiten, zur Verdichtung von gasförmigen Medien in Frage, die ebenfalls einen geringen, wenn auch im Vergleich zu den meisten ionischen Verbindungen etwas höheren Dampfdruck, besitzen. Von den molekularen Flüssigkeiten sind beispielsweise besonders geeignet:
- 10 Perfluoropolyether (z.B. Fomblin<sup>®</sup> / Fa. Solvay Solexis Inc.) oder Polyphenyl-Ether oder Polyphenyl-Thioether (z.B. Santovac<sup>®</sup> / Fa. Monsanto Co.) oder ein Siliconöl (z.B. ein Tetramethyltetraphenyltrisiloxan AN140 / Fa. Wacker Chemie GmbH) oder ein Mineralöl (z.B. Balzers B3 / Fa. Balzers AG) oder synthetisches Öl (z.B. Alcatel 111 / Fa. Alcatel Hochvakuum Technik GmbH) oder jede andere Flüssigkeit ,
- 15 welche sich durch einen geringen bis sehr geringen Dampfdruck auszeichnet und welche für die erwähnte Anwendung geeignete physikalisch-chemische Eigenschaften aufweist, wie z.B. geringe Gaslöslichkeit, thermische und chemische Stabilität, geeigneter Liquidusbereich, etc. (unvollständige Aufzählung).

Die ionischen Verbindungen und die molekularen Flüssigkeiten können zusätzlich

20 mit ionischen und / oder molekularen Additiven versetzt sein, um weitere Anforderungen, wie beispielsweise Korrosionseigenschaften, Dichtungseigenschaften, Viskosität, tribologisches Verhalten, chemische und physikalische Stabilität, Verträglichkeit gegenüber Konstruktionsmaterialien wie z.B. Metallen und Elastomeren, zu optimieren. Es kommt insbesondere zumindest eines

25 der folgenden Additive in Frage: Korrosionsschutzadditive, Oxidationsschutz-Additive, Reduktionsschutz-Additive, pH-Puffersubstanzen und/oder Säurefänger, Komplexbildner, Emulgatoren, Dispergentien, Detergentien, Verschleißschutz-Additive, Extrem-Pressure-Additive, Friktionsmodifikatoren, Viskositätsmodifikatoren, Geliermittel, Dichtungsadditive, Konservierungsmittel,

30 Pour-Point-Additive, Schauminhibitoren, Radikalfänger, Wasserregulatoren.

Erfindungsgemäß einsetzbare Flüssigkeiten können auch Gemische aus zumindest einer ionischen Verbindung mit zumindest einer molekularen Flüssigkeit sein. Dabei kann die Flüssigkeit eine Emulsion sein oder flüssigkristallin bzw. ein Gemisch eines

mikro- bis nanokristallinen Feststoffes mit zumindest einer ionischen und / oder zumindest einer molekularen Flüssigkeit sein.

Die von der Erfindung erfassten Flüssigkeiten können ferner in einem Verdichter- oder Kompressorsystem neben der Verdichtung des gasförmigen Mediums auch weitere Aufgaben übernehmen: Sie können in sämtlichen, dem Verdichtersystem zugehörigen Bauteilgruppen und Bauteilen, wie z.B. Ventilen, Meß-, Regel- und Steuereinheiten, Kühlsystemen, bewegten mechanischen Teilen wie z.B. Lagern und Dichtsystemen (unvollständige Aufzählung) gleichzeitig als Betriebsmittel eingesetzt werden.

Darüber hinaus können bestimmte im Rahmen der Erfindung einsetzbare Flüssigkeiten im zu verdichtenden Gas gegebenenfalls vorhandene feste, flüssige oder gasförmige Verunreinigungen, wie beispielsweise Wasser, Sauerstoff, Lösungsmittelreste, entfernen.

Die in einem Verdichter- oder Kompressorsystem verwendete erfindungsgemäße Flüssigkeit kann dabei mit dem zu verdichtenden gasförmigen Medium unmittelbar die Phasengrenzfläche bilden, alternativ dazu kann an der Phasengrenzfläche zu dem zu verdichtenden Gas eine Membran eingebracht sein.

Vor dem Einsatz als Verdichtungsmittel kann die ionische Verbindung auch ein ionischer Feststoff sein, welcher bei typischem Temperaturbereich der Verwendung dann flüssig ist.

PA 7985

## 5 PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums, welche die zur Verdichtung notwendige Kraft direkt auf das Gas überträgt, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Dampfdruck kleiner  $10^{-3}$  mbar aufweist.
- 15 2. Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Dampfdruck kleiner  $10^{-6}$  mbar, insbesondere kleiner  $10^{-9}$  mbar, aufweist.
3. Flüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Temperatur- und Druckbereich des Verdichtungs Vorganges thermisch stabil ist.
- 20 4. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine bzw. nur eine geringe Löslichkeit für das zu verdichtende Gas aufweist.
- 25 5. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine ionische Verbindung oder ein Gemisch mehrerer ionischer Verbindungen der allgemeinen Formel  $[Q^+]_n[Z^{n-}]$  ist,
  - wobei das betreffende Kation  $[Q^+]$  ein quaterniertes oder protoniertes Ammonium-  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$ , Phosphonium-  $[R^1R^2R^3R^4P^+]$  oder Sulfonium-  $[R^1R^2R^3S^+]$  Kation oder ein analoger quaternierter oder protonierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat ist,
  - wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4$  alle gleich, zum Teil gleich oder unterschiedlich sind,
- 30

- wobei die Reste  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Protonen (Wasserstoffatome), lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind,
  - 5    - wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  auch untereinander verbunden sein können (mehrbindiger Rest),
  - wobei  $[Z^{n-}]$  ein Anion mit der negativen Ladungszahl  $n^-$  ist oder auch
  - ein mit  $m$  Wasserstoffatomen protoniertes Anion  $[H_m Z^{(n-m)-}]$  ist.
- 10    6. Flüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $[Z^{n-}]$  ein Anion ist, welches mit  $[Q^+]$  eine zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums geeignete ionische Verbindung bildet.
- 15    7. Flüssigkeit nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $[Z^{n-}]$  eines der folgenden Anionen ist: Tetrafluoroborat  $[BF_4^-]$ , Hexafluorophosphat  $[PF_6^-]$ , Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , Tris-(trifluormethylsulfonyl)methid  $[(CF_3SO_2)_3C^-]$ , Trifluormethansulfonat  $[CF_3SO_2^-]$ , Trifluoracetat  $[CF_3CO_2^-]$ , Methansulfonat  $[CH_3SO_2^-]$ , Dicyanamid  $[NCNCN^-]$ , Tricyanamid  $[C(CN)_3^-]$ , Formiat, Propanoat, Butanoat, Heptafluorbutanoat,
- 20    Pentanoat, Hexanoat, Heptanoat, Octanoat, Nonanoat, Decanoat, Ethansulfonat, Propansulfonat, Butansulfonat, Pentansulfonat, Hexansulfonat, Heptansulfonat, Octansulfonat, Nonansulfonat, Decansulfonat, Acetat, Chlorid, Bromid, Iodid, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Perbromat, Phosphat, Borat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat, Arylsulfat, Dialkylphosphat, Diarylphosphat,
- 25    Alkylphosphonat, Arylphosphonat, Alkylcarboxylat, Arylcarboxylat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Alkylcarbonat, Arylcarbonat, Gluconat, Tartrat, Ascorbat, Lactat, Citrat, Benzoat, Salicylat etc. oder ein Derivat derselben.
- 30    8. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat (CAS 342573-75-5) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfat (CAS 401788-98-5) oder 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 331717-63-6) oder 1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanat (CAS 344790-87-0) oder Methyltributylammonium

dibutylphosphat oder um ein Gemisch aus zumindest zwei dieser Substanzen handelt.

- 5 9. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine molekulare Flüssigkeit ist.
- 10 10. Flüssigkeit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Perfluoropolyether, ein Polyphenyl-Ether oder Polyphenyl-Thioether, ein Siliconöl, ein Mineralöl, ein synthetisches Öl oder ein Gemisch aus zumindest zwei dieser Substanzen ist.
- 15 11. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Gemisch zumindest einer ionischen Verbindung mit zumindest einer molekularen Flüssigkeit ist.
- 20 12. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest ein ionisches oder molekulares Additiv enthält, wie z.B. Korrosionsschutzadditive, Oxidationsschutz-Additive, Reduktionsschutz-Additive, pH-Puffersubstanzen und/oder Säurefänger, Komplexbildner, Emulgatoren, Dispergentien, Detergentien, Verschleißschutz-Additive, Extrem-Pressure-Additive, Friktionsmodifikatoren, Viskositätsmodifikatoren, Geliermittel, Dichtungsadditive, Konservierungsmittel, Pour-Point-Additive, Schauminhibitoren, Radikalfänger, Wasserregulatoren.
- 25 13. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Emulsion ist.
- 30 14. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie flüssigkristallin ist oder ein Gemisch eines mikro- bis nanokristallinen Feststoffes mit zumindest einer ionischen und / oder zumindest einer molekularen Flüssigkeit ist.
15. Verwendung der Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in einem Verdichter- oder Kompressorsystem zur Verdichtung eines gasförmigen

Mediums.

16. Verwendung der Flüssigkeit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie mit dem zu verdichtenden gasförmigen Medium unmittelbar die  
5 Phasengrenzfläche bildet.

17. Verwendung der Flüssigkeit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass  
an ihrer Phasengrenzfläche zum zu verdichtenden Gas eine Membran  
eingebracht ist.

10

18. Verwendung der Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch  
gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Mittel zum Betrieb von Ventilen, von  
Mess-, Regel- und Steuereinheiten, von Kühlsystemen, von bewegten  
mechanischen Teilen oder von Dichtungen des Verdichter- oder  
15 Kompressorsystem eingesetzt wird.

19. Verwendung der Flüssigkeit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie unter Betriebsbedingungen flüssig ist und vor Inbetriebnahme des  
Verdichters oder Kompressors im festen Aggregatzustand vorliegt.

20



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/062009

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. F04F1/06 C07C211/62 C07D233/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F04F C07C C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2006/034748 A (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT; ADLER, ROBERT; SIEBERT, GEORG) 6 April 2006 (2006-04-06) cited in the application the whole document	1-19
P,X	WO 2006/029884 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUELLER, CHRISTIAN; SESING, MARTIN; FIENE, MA) 23 March 2006 (2006-03-23) the whole document ----- -/--	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  25 August 2006		Date of mailing of the international search report  01/09/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Zervas, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/062009

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WASSERSCHIED P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 112, 2000, pages 3926–3945, XP002261498 ISSN: 0044–8249 page 3931, column 1, paragraph 3.2 – page 3932, paragraph 3.5</p> <p>-----</p>	1–8
X	<p>DE 198 48 234 A1 (HUELS INFRACOR GMBH) 27 April 2000 (2000-04-27) column 7, line 41 – line 51; claims</p> <p>-----</p>	9–19
X	<p>WO 2005/021484 A (KALB, ROLAND; WESNER, WOLFGANG; HERMANN, ROBERT; KOTSCHAN, MICHAEL; SC) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application page 1, line 1 – line 30; claims</p> <p>-----</p>	1–8
X	<p>DE 11 03 514 B (KLEIN, SCHANZLIN &amp; BECKER AKTIENGESELLSCHAFT) 30 March 1961 (1961-03-30) column 2, line 41 – column 4, line 8; claims</p> <p>-----</p>	9–19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062009

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006034748	A	06-04-2006	DE 102004046316 A1	30-03-2006
WO 2006029884	A	23-03-2006	NONE	
DE 19848234	A1	27-04-2000	NONE	
WO 2005021484	A	10-03-2005	EP 1658262 A2	24-05-2006
DE 1103514	B	30-03-1961	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. F04F1/06 C07C211/62 C07D233/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 F04F C07C C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2006/034748 A (LINDE AKTIENGESellschaft; ADLER, ROBERT; SIEBERT, GEORG) 6. April 2006 (2006-04-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
P, X	WO 2006/029884 A (BASF AKTIENGESellschaft; MUELLER, CHRISTIAN; SESING, MARTIN; FIENE, MA) 23. März 2006 (2006-03-23) das ganze Dokument	1-19
	----- --/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
  - \* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
25. August 2006	01/09/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Zervas, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062009

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WASSERSCHIED P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE, VCH</p> <p>VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE,</p> <p>Bd. 112, 2000, Seiten 3926-3945,</p> <p>XP002261498</p> <p>ISSN: 0044-8249</p> <p>Seite 3931, Spalte 1, Absatz 3.2 – Seite 3932, Absatz 3.5</p> <p>-----</p>	1-8
X	<p>DE 198 48 234 A1 (HUELS INFRACOR GMBH)</p> <p>27. April 2000 (2000-04-27)</p> <p>Spalte 7, Zeile 41 – Zeile 51; Ansprüche</p> <p>-----</p>	9-19
X	<p>WO 2005/021484 A (KALB, ROLAND; WESNER, WOLFGANG; HERMANN, ROBERT; KOTSCHAN, MICHAEL; SC) 10. März 2005 (2005-03-10)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 1, Zeile 1 – Zeile 30; Ansprüche</p> <p>-----</p>	1-8
X	<p>DE 11 03 514 B (KLEIN, SCHANZLIN &amp; BECKER AKTIENGESELLSCHAFT)</p> <p>30. März 1961 (1961-03-30)</p> <p>Spalte 2, Zeile 41 – Spalte 4, Zeile 8; Ansprüche</p> <p>-----</p>	9-19

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006034748	A	06-04-2006	DE 102004046316	A1	30-03-2006
WO 2006029884	A	23-03-2006	KEINE		
DE 19848234	A1	27-04-2000	KEINE		
WO 2005021484	A	10-03-2005	EP	1658262 A2	24-05-2006
DE 1103514	B	30-03-1961	KEINE		

#### **3.4.11 Decontamination of Heavy Metal Polluted Process Water, Waste Water and Filter Cake with High Performance**

R. Kalb, R. Krachler, B. K. Keppler; EMChIE 2006 Conference Book, ISBN 3-900-554-57-9, 2006, 259-267

R. Kalb worked out the basic concept of the synthesis and application of the published new class of *Task Specific Ionic Liquids*; furthermore he performed all of the conceptual and practical synthetic experimental work and most of the analytical experimental work. He evaluated the results as well and wrote the manuscript. His overall contribution is about 95%.





# DECONTAMINATION OF HEAVY METAL POLLUTED PROCESS WATER, WASTE WATER AND FILTER CAKE WITH HIGH PERFORMANCE

**Roland St. Kalb<sup>a,b,c</sup>, Regina Krachler<sup>a</sup> and Bernhard K. Keppler<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Institute of Inorganic Chemistry, University of Vienna, A-1090 Vienna, Austria

<sup>b</sup>proionic Production of Ionic Substances GmbH, A-8700 Leoben, Austria

<sup>c</sup>Institute for Sustainable Waste Management and Technology, A-8700 Leoben, Austria

Email: roland.kalb@proionic.at; roland.kalb@univie.ac.at

## ABSTRACT

The author will present a new class of special organic salts - so called *Ionic Liquids* [1] - which show a strong affinity to heavy metals such as lead, cadmium, chromium or mercury, and their application as high performance extractants for the decontamination of e.g. process water, waste water and filter cake. This new extraction media show Nernst distribution coefficients in the range of several thousand up to even more than 100000 over a wide pH range and therefore remove in one single step more than 99,99% of the heavy metals. The maximum load of this media reaches molar ratio, which results in an uptake of up to 40 mass% of heavy metal.

Ionic liquids are a new class of molten salt solvents, with melting points lower 100°C down to even much lower than room temperature. They are not any kind of solution of a salt in a molecular solvent. Their entirely ionic nature is reflected by interesting chemical and physical properties, such as lack of any measurable vapour pressure, non-inflammability, unusual solvent and miscibility characteristics and very large liquid range. Since the structure of both, anion and cation, and their combination can be varied, they provide well tuneable adaptation to given scientific or technical aims in a wide field of different applications, among them waste technological ones.

Extraction media for the selective liquid/liquid extraction of heavy metals from aqueous systems based on ionic liquids were first published by Robin D. Rogers et al. in the year 2001 [2]. Nernst distribution ratios of these hexafluorophosphates were reported for Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> to be  $\leq 380$ . However, these pioneering ionic liquids show some major drawbacks: Their anion is known to be quite unstable against hydrolysis and produces toxic and corrosive HF or fluorides. The disposal of these fluorine compounds is expensive and problematic. The synthesis at larger scale is complicated, starting materials are expensive.

In contrast the new ionic liquid extraction media presented by the author are stable to hydrolysis, most likely non toxic and can be produced easily from cheap industrial starting materials by a patented green process.

**Keywords:** Waste water, process water, filter cake, heavy metal, ionic liquids, extraction

## 1. Introduction

Ionic liquids are a new class of organic molten salt solvents, with melting points lower 100°C down to even much lower than room temperature. In contrast to that, a solution of a salt in any kind of molecular solvent is not an ionic liquid but an ionic solution. Ionic liquids consist entirely out of ions, which is reflected by unusual physical and chemical properties such as lack of any measurable vapour pressure in general [3], non-inflammability, unusual solvent and miscibility characteristics and very large liquid range. Due to their ionic nature the structure of both, anion and cation, and their combination can be varied. Therefore they provide well tuneable adaptation to given scientific or technical aims in a wide field of different applications, among them waste technological ones.

So called “Task Specific Ionic Liquids” for the selective liquid/liquid extraction of heavy metals from aqueous systems were first published by Robin D. Rogers et al. in the year 2001 [2]. Functionalised imidazolium cations with thioether, urea or thiourea derivatized side chains act as metal ligating moieties whereas the  $\text{PF}_6^-$  anions provide the desired water immiscibility (Fig. 1). Nernst distribution ratios were reported for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  to be  $\leq 380$  over a large pH range.

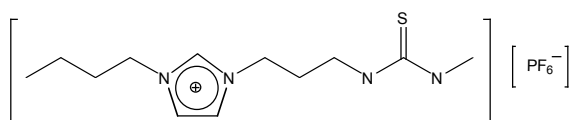


Fig. 1: Thiourea derivatized ionic liquid

These ionic liquids were the first to contain specific functionalities to enable well defined chemical properties and were therefore called “task specific”. They first inspired us to use functionalised ionic liquids for the treatment of heavy metal polluted aqueous and solid wastes.

However, these pioneering ionic liquids show some major drawbacks: The hexafluorophosphate anion is known to be quite unstable against hydrolysis and produces toxic and corrosive HF or fluorides. The toxicity of the imidazolium cation is difficult to be estimated, an expensive toxicological study is risky. The disposal of these fluorine compounds is expensive and problematic. The synthesis at larger scale is complicated, starting materials are expensive.

### Novel task specific ionic liquids: Quaternary Ammonium thiosalicylates, thiolactates and thiobenzoates

To overcome the named drawbacks - especially in consideration of a possible industrial application at larger scales – and to enhance the performance, proionic Production of Ionic Substances GmbH developed a new ionic liquid in their laboratories [4]: Trioctylmethylammonium thiosalicylate (“TOMATS”, Fig. 2).

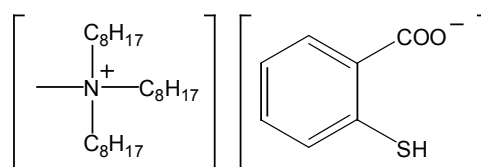


Fig. 2: TOMATS

TOMATS contains no fluorine and is absolutely stable to any hydrolysis. It therefore does not release HF or fluorides, is not corrosive and much easier to dispose. The toxicity of the cation is known from common compounds like Trioctylammonium-chloride (a phase transfer catalyst) as well as the anion from thiosalicylic acid and its salts to be just an irritant. The synthesis is simple and can be done at industrial scales.

TOMATS was evaluated as medium for the extractive heavy metal decontamination of waste water and process water at the Institute of Inorganic

Chemistry, University of Vienna. Additionally, it was evaluated for the decontamination of filter cake (from waste water treatment of a municipal solid waste incineration plant) at the Institute for Sustainable Waste Management and Technology, University of Leoben.

Beside TOMATS two similar ionic liquids were developed by proionic GmbH and evaluated as well:

Trioctylmethylammonium-thiolactate ("TOMATL", Fig. 3) and  
Trioctylmethylammonium-thiobenzoate ("TOMATB", Fig. 4).

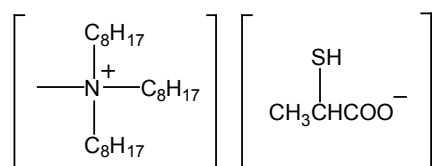


Fig. 3: TOMATL

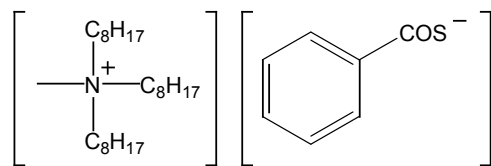


Fig. 4: TOMATB

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation

All three task specific ionic liquids were prepared by the reaction of Trioctylmethylammoniummethylcarbonate (Fig. 5) with the corresponding acids Thiosalicylic acid, Thiolactic acid and Thiobenzoic acid in aqueous solution. Adding exactly one molar equivalent of acid to a stirred aqueous emulsion of the quaternary carbonate, carbon dioxide was released and the desired ionic liquid was formed as a water immiscible phase, which was separated, washed and isolated *in vacuo* to yield typically 98 to 99% of the theoretical amount.

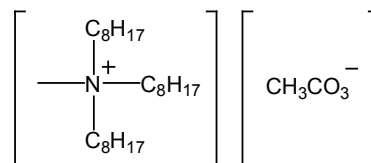


Fig. 5: Trioctylmethylammonium-methylcarbonate

Trioctylmethylammoniummethylcarbonate, TOMATS, TOMATL and TOMATB are commercially available at proionic Production of Ionic Substances GmbH, Peter Tunner Straße 19, A-8700 Leoben, Austria. Thiosalicylic acid, Thiolactic acid and Thiobenzoic acid were purchased at Sigma Aldrich GmbH, which is also selling TOMATS.

### 2.2. Characterisation

Infrared spectra were measured on a Perkin Elmer FTIR 2000 using silicon discs against pure silicon. Electron spray mass spectroscopy was performed on a Bruker Esquire 3000 in methanolic solution in positive and negative mode without fragmentation. Nuclear magnetic resonance spectra were measured on a Bruker Avance DPX 400.

#### **Trioctylmethylammonium-thiosalicylate**

**Formula:** C<sub>32</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>2</sub>S

**Molecular mass:** 521,90 g/mol

**Appearance:** Olive green viscous liquid

**Melting Point:** < -20°C

**Refractive Index:** n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,523

**<sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):**  $\delta$  = 3.18 (m, 3x2H), 1.60 (m, 3x2H), 1.27 (m, 3x10H), 0.87 (m, 3x3H), 2.93 (s, 3H), 7.24 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.93 (t, J = 8 Hz, 1H), 6.68 (t, J = 8 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8 Hz, 1H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):** **Kation:**  $\delta$  = 61.4 (3xCH<sub>2</sub>), 32.1 (3xCH<sub>2</sub>), 29.3 (3xCH<sub>2</sub>), 29.3 (3xCH<sub>2</sub>), 26.7 (3xCH<sub>2</sub>), 23.0 (3xCH<sub>2</sub>), 22.2 (3xCH<sub>2</sub>), 14.9 (3xCH<sub>3</sub>), 48.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**Anion:**  $\delta$  = 136.6 (CH, arom), 130.4 (CH, arom), 131.8 (CH, arom), 119.4 (CH, arom) ppm.

**IR:** 2927.6, 2857.6, 1649.0, 1583.5, 1446.6, 1377.9, 1270.2, 1116.1, 1055.8, 1031.9, 743.99, 695.96 cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS:** +mode: m/z 368.5 (TOMA+); -mode: m/z 153.0 (Thiosalicylate-)

**Trioctylmethylammonium-thiolactate**Formula: C<sub>28</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>2</sub>SMolecular mass: 473,85 g/molAppearance: Yellowish viscous liquidMelting Point: < -20°CRefractive Index: n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,476<sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.17 (m, 3x2H), 1.60 (m, 3x2H), 1.28 (m, 3x10H), 0.87 (m, 3x3H), 2.95 (s, 3H) ppm.<sup>13</sup>C NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): *Kation:*  $\delta$  = 61.4 (3xCH<sub>2</sub>), 32.1 (3xCH<sub>2</sub>), 29.3 (3xCH<sub>2</sub>), 29.2 (3xCH<sub>2</sub>), 26.7 (3xCH<sub>2</sub>), 23.0 (3xCH<sub>2</sub>), 22.2 (3xCH<sub>2</sub>), 14.8 (3xCH<sub>3</sub>), 48.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.*Anion:*  $\delta$  = 41.4 (CH), 24.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.IR: 3358.4 (breit), 2956.4, 2926.9, 2857.2, 1601.5, 1466.7, 1375, 1343.5, 1208.5, 1066.5, 858.25, 723.82cm<sup>-1</sup>.ESI-MS: +mode: m/z 368.2 (TOMA+) ; -mode: m/z 105.2 (Thiolactate-)**Trioctylmethylammonium-thiobenzoate**Formula: C<sub>32</sub>H<sub>59</sub>NOSMolecular mass: 505,90 g/molAppearance: Red brown viscous liquidMelting Point: < -20°CRefractive Index: n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,506<sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.19 (m, 3x2H), 1.61 (m, 3x2H), 1.26 (m, 3x10H), 0.87 (m, 3x3H), 2.94 (s, 3H), 8.05 (m, 2xH, aromat), 7.21 (m, 3xH, aromat) ppm.<sup>13</sup>C NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): *Kation:*  $\delta$  = 61.4 (3xCH<sub>2</sub>), 32.1 (3xCH<sub>2</sub>), 29.3 (3xCH<sub>2</sub>), 29.3 (3xCH<sub>2</sub>), 26.7 (3xCH<sub>2</sub>), 23.0 (3xCH<sub>2</sub>), 22.2 (3xCH<sub>2</sub>), 14.8 (3xCH<sub>3</sub>), 48.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.*Anion:*  $\delta$  = 130.0 (CH, aromat), 127.4 (2xCH, aromat), 128.6 (2xCH, aromat) ppm.IR: 3397.1 (breit), 2927.6, 2857.4, 1516.1, 1468.3, 1377.5, 1194.6, 1160.3, 945.71, 778.4, 723.34, 697.99cm<sup>-1</sup>.ESI-MS: +mode : m/z 368.5 (TOMA+) ; -mode : m/z 137.0 (Thiobenzoate-)**2.3. Aqueous extractions**

All extractions of heavy metals from aqueous media were performed the following way:

A 10 ml centrifugation-tube with screw cap was loaded with 6 ml of the aqueous medium. 3 ml of the ionic liquid was added and the tube closed. The tube was shaken vigorously for 2 minutes. After that

the tube was centrifuged for 5 minutes at 5000 rpm. Generally a clear phase separation was observed; in some cases a demulsifier (e.g. some 10mg of sodium sulphate or potassium nitrate [5]) was added. The ionic liquid formed in all cases the upper layer. The lower aqueous layer was carefully pulled up into a syringe by placing the needle closely to the tubes bottom. To remove any trace of not separated ionic liquid, the aqueous phase was filtered through a 0,45µm PVDF-membrane filter placed on the syringe after removing the needle.

The concentration of heavy metal in the aqueous solution was measured before the extraction (c<sub>0</sub>) and after the extraction (c) using a GBC Avanta 906 flame AAS and Merck Spectroquant test sets. Because the volume ratio ionic liquid to aqueous phase was 1:2 the Nernst distribution coefficient was calculated as

$$N = c_{IL} / c_{H_2O} = 2(c_0 - c) / c$$

Typically c<sub>0</sub>-concentrations between 1 ppm and 500 ppm heavy metal have been chosen by adding an appropriate amount of a standard solution to the water samples. It has to be noted, that the measurement of c<sub>0</sub> before the extraction was always performed when choosing a real waste- or process water matrix: Natural or artificial complexing agents (humic acids, EDTA, NTA etc.) or precipitation of heavy metal salts can change the concentration.

**2.4. Extractions of filter cake**

Filter cake from wastewater treatment of a municipal solid waste incineration plant consists out of a quite complex mixture of metal oxides, carbonates etc. (see 3.3 Extraction from filter cake). This filter cake has been homogenised and dried thoroughly prior to use. The metal concentrations c<sub>0</sub> before the solid/liquid extraction via ionic liquids has been

measured by AAS; for this the filter cake was solubilized using a common acidic extraction method with concentrated nitric acid, hydrofluoric acid and hydrogen peroxide in a microwave oven.

The extraction of the filter cake with the ionic liquid was performed the following way: 5 grams of the filter cake was treated with 5 grams of the ionic liquid under addition of 10ml of water and 20ml of isopropanol. The isopropanol/water mixture dissolved the ionic liquid to guarantee a low viscosity and therefore a good contact between filter cake and liquid phase. The samples were stirred vigorously for 4 days. Then the remaining solid was washed with isopropanol/water several times. The dried solid was then solubilized and analysed the same way as the reference sample already described, to deliver the heavy metal concentrations  $c$  after the extraction. The depletion factor  $N_D$  in % was calculated as

$$N_D = (c_0 - c / c_0) \cdot 100$$

For this first investigation of filter cake, we have chosen this set up to limit the number of phase transitions to one. Without isopropanol the ionic liquid would have formed a third phase due to the water immiscibility: Such a solid/liquid/liquid extraction could have been kinetically hindered. For an industrial application further developments without using a cosolvent have to be done undoubtedly.

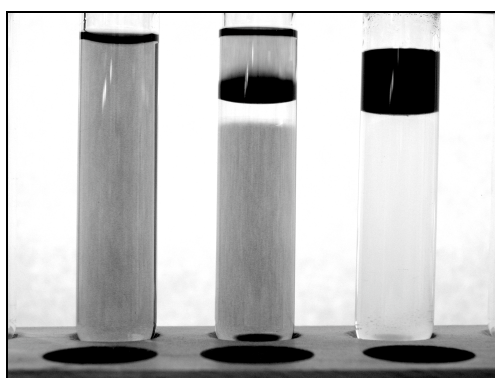


Fig. 6: Extraction of copper

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Aqueous extraction from standard solutions

In a first stage of our investigations Nernst distribution coefficients were measured under “ideal conditions” for a series of metals using standard solutions with 50 to 500ppm concentration. Fig. 6 shows the extraction of a concentrated copper solution, using normal test tubes: After addition of TOMATS and waiting some time without shaking, nice diffusion zones can be seen (middle tube). The copper solution is discoloured by loosing copper near the interface, TOMATS reacts with copper showing a brown colour. After shaking and phase separation (right tube) the aqueous phase is free of copper whereas the ionic liquid phase has completely changed its colour and contains all the metal.

Table 1 shows some typical values for these distribution coefficients measured after extraction with Trioctylmethylammoniumthiosalicylate (TOMATS):

	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$CrO_4^{2-}$	$Cr^{3+}$
pH 7	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	2500	2500
pH 5	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	1000	1000
pH 3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$		
pH 1	5000	5000	$>10^4$		

	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Ag^+$	
pH 7	$>10^4$	$>10^4$	1500	$>10^4$	
pH 5	$>10^4$	$>10^4$	700	$>10^4$	
pH 3	5000	1000	550		
pH 1	3000	20	15		

Table 1: Nernst distribution coefficients for TOMATS

It shows extremely good distribution coefficients over a wide pH range, especially for the “classical” heavy metals like lead, cadmium and mercury. Values  $>10^4$  indicate, that the concentration of

metal was below the detection limit of the analytic method.

Chromium-VI reacts with TOMATS and is reduced to Chromium-III, which is bound to the residual TOMATS and extracted.

This seems to open interesting applications in connection with electroplating process waters and the removal of toxic chromium-VI and chromium-III in one single step.

TOMATS shows also some interesting selectivity: The distribution of Iron is worse compared to the heavy metals especially at decreasing pH values. Iron is not a typical metal for natural waters but may be part of waste and process water (e.g. from mining facilities) in higher concentration. It would downgrade the performance to extract heavy metals if there would be no tuneable selectivity.

In general Table 1 shows increasing Nernst distribution coefficients with increasing atomic number of the metals.

#### TOMATL and TOMATB:

Trioctylmethylammonium-thiolactate (TOMATL) and Trioctylmethylammoniumthiobenzoate (TOMATB) have been evaluated as well, as shown in Table 2: We found both to be much worse extractants for heavy metals than TOMATS. From a synthetic and toxic point of view TOMATL and TOMATB would have been very interesting too (cheap, industrial starting materials, most likely harmless because other thiolactates and thiobenzoates known) but they have some other major drawbacks as well: TOMATL forms quite stable emulsions and TOMATB is not stable enough to air; therefore we stopped any further investigations

	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
<b>TOMATL pH 7</b>	3500	1500	3000
<b>TOMATB pH 7</b>	3000	1200	2500

Table 2: Nernst distribution coefficients for TOMATL and TOMATB

#### Distribution coefficient and structure:

Comparing the Nernst distribution coefficients for TOMATS and TOMATB (see Fig. 2 and Fig. 4) the higher values for TOMATS may be explained the following: Both substances are forming metal-thiolates analogue to known inorganic and organic metal-thiolates formed by *mercaptanes* [6], but TOMATS most probably is additionally forming a chelat like complex-bond via the carboxylate group.

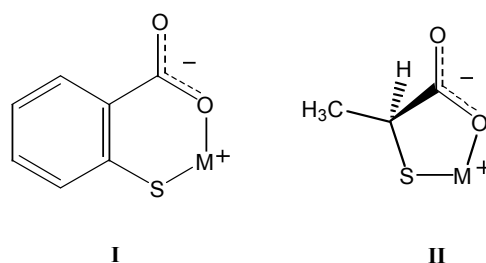


Fig. 7: Proposed metall-complex structures

More surprisingly TOMATL (Fig. 3) shows a much lower distribution coefficient than expected: TOMATS and TOMATL both carry the same functionalities namely a thiole and a carboxylate group. Therefore it appears to be most likely, that both substances form a similar thiolate-chelat complex.

Comparing the two proposed metal-complex structures (Fig. 7) there is a significant difference: Whereas TOMATS forms an ideal six-membered and coplanar ring due the aromaticity of the benzene ring and the charge delocalisation of the carboxylate group, with a fixed cis orientation of both ligating groups (I), the TOMATL metal-complex shows a strengthened and twisted five-membered ring (II). This is energetically disfavoured, the influence of the chelating carboxylate group in consequence much less.

### 3.2. Aqueous extraction from real matrices

The next step of our examinations was the extraction under real conditions: We tested tap water (approx. 10° DH), polluted river water (origin: Donaukanal / Vienna) and waste water from a municipal waste water treatment plant (origin: EBS / Vienna) as real matrices by adding 50 to 500ppm of the desired metals. Typical values are shown below in Table 3:

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Hg<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>
<b>1</b>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	200
<b>2</b>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	0
<b>3</b>	500	500	5000	1000	0

Table 3: Nernst distribution coefficients for TOMATS; 1: Tap water; 2: Polluted river water; 3: Waste water

It is absolutely clear, that especially the waste water samples chosen represent just a particular of many possible compositions. For a more detailed result many different samples of diverse composition should be tested. Nevertheless it can be seen, that the extraction of heavy metals using task specific ionic liquids like TOMATS still works under the influence of a real matrix with very satisfying results: A Nernst distribution coefficient of e.g. 500 for cadmium or 5000 for mercury means, that 99,8% cadmium and 99,98% mercury is removed with one single extraction step!

### 3.3. Extraction from filter cake

As described in 2.4 we have studied the direct extraction of filter cake from wastewater treatment of a municipal solid waste incineration plant. This complex mixture of several metal oxides, carbonates and other insoluble salts attracted us to examine, whether it is possible to deplete the heavy metal content without adding any acid or other solubilizer; the obviously high complexing power of TOMATS gave

us the idea to extract the heavy metals by transferring the chemical equilibrium from the side of the insoluble salts to the side of the metal-complex formation; in our first experiments the following depletion factors measured as dried solid were observed:

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Fe</b>
<b>c<sub>0</sub> [ppm]</b>	2620	85	410	76000
<b>c [ppm]</b>	1010	65	281	38000
<b>N<sub>D</sub> [%]</b>	<b>61</b>	<b>23</b>	<b>32</b>	<b>50</b>

Table 4: Depletion in filter cake; c<sub>0</sub> = starting concentration; c = concentration after extraction; N<sub>D</sub> = depletion factor

These results are not outstanding yet, but they show the principle possibility to remove heavy metals out of filter cake without treatment with acids. It is not clear at this time, whether the quite low depletion factors result out of the low solubility of the metal oxides and carbonates or the incomplete reaction of the filter cake particles, which maybe only react on the surface in the investigated scale of time.

### 3.4. Further investigations

Some additional questions one might ask, should be answered here:

#### Viscosity:

The dynamic viscosity of TOMATS was determined using the falling ball method for the pure substance and for a mixture containing 5 mass% of ethyl acetate showing the following results:

<b>T[°C]</b>	<b>TOMATS 100%</b>		<b>TOMATS 95%</b>	
	<b>d [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>η [mPa·s]</b>	<b>d [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>η [mPa·s]</b>
<b>20</b>	0,9556	1.500	0,9534	509
<b>40</b>	0,9445	352	0,9424	158
<b>60</b>	0,9325	119	0,9300	63
<b>80</b>	0,9213	50	0,9185	30

Table 5: Viscosity and density of TOMATS

Table 5 indicates a common problem associated with ionic liquids: In general a quite high viscosity. This causes a decrease of the extraction kinetics due to a slower mass transport at the interface TOMATS / aqueous medium and probably problems in the phase separation process. On the other hand adding just 5 mass% of a cosolvent e.g. ethyl acetate and/or heating, changes the viscosity significantly; generation and application of a micro emulsion of TOMATS would dramatically speed up the extraction process and is technically state of the art. The separation process could be done by e.g. continuous centrifugation and/or membrane separation even at industrial scale. Therefore viscosity is to our conviction a problem, which will most likely be solved in an industrial scale up and development process.

#### **Maximum extraction capacity:**

Samples of TOMATS were extracted repeatedly with highly concentrated solutions of heavy metals showing a maximum uptake corresponding to a 1:1 molar stoichiometry. This means for example a theoretical uptake of 39 mass% of lead, which could be reached in practice.

#### **Recycling:**

A possible not yet completely developed recycling process for TOMATS could be the stripping of complexed metals by strong, non oxidizing acids – e.g. hydrochloric acid – which hydrolyze the metal-thiolate bond releasing the metal as chloride into the aqueous phase. After neutralization TOMATS can be recovered; problems associated with ion exchange between TOMATS and high chloride concentrations were not observed in first experiments but are not yet fully tested. Electroplating of the metals might be possible too but has not been tested as well. The separation of complexed metal by destroying TOMATS (without

recycling) is possible by the oxidation of the thiol-group e.g. with nitric acid, hydroperoxide etc. or most likely with air using an appropriate catalyst.

#### **Leaching**

Leaching of TOMATS into the aqueous phase was determined using UV-spectroscopy to be in the range of some 100ppm up to 1000ppm and more. It is not clear up to know, whether we were measuring the concentration of dissolved or of very fine dispersed TOMATS, which was not completely separated after centrifugation.

## **4. Conclusion**

To remove heavy metals from liquid and solid wastes a few technologies have been applied up to know, among them chemical precipitations with e.g. hydrogensulphide and sorption on ion exchange, activated charcoal or alumina. Whereas the former technology produces a lot of waste, has limited performance and is not easy to handle the latter suffers from high costs and low sorption capacity.

To our knowledge for the first time a stable, cheap, industrially available and most likely harmless liquid extraction medium, based on a task specific ionic liquid, has been developed and evaluated for the heavy metal decontamination of liquid and solid wastes. The very first results published in this paper show a promising future for these ionic liquids, even though there has to be done a lot of work to develop this new technology up to an industrial application. The main advantages are a high extraction performance with more than 99,8% depletion of the heavy metals in one single step and a perfect extraction capacity with



a stoichiometric uptake, which means for example 39 mass% of lead. The technical process for an industrial realisation seems to be promising using standard separation technologies like continuous centrifugation and membrane filtration. The recycling of the extraction medium as basis for an application in a closed loop system is generally possible.

Even though TOMATS is not a standard product yet and not fully tested, it is already available in 100kg scale e.g. for testing pilot plants.

There is undoubtedly a wide range of applications in the field of waste technology, especially such with a high concentration of heavy metals e.g. mining process water and galvanic waste water.

### Acknowledgement

We gratefully acknowledge Michael Prochaska and *AGIL* ("Arbeitsgruppe Ionic Liquids"), Institute for Sustainable Waste Management and Technology, Leoben, Austria, for the evaluation of TOMATS in decontamination of filter cake.

---

### References

- [1] Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); *Ionic Liquids in Synthesis*, Verlag Wiley-VCH; **2003**; ISBN 3527305157
- [2] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R.D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, Jr., *Chem. Commun.* **2001**, 135
- [3] Martyn J. Earle, José M.S.S. Esperanc, Manuela A. Gileal, José N. Canongia Lopes, Luis P.N. Rebelo, Joseph W. Magee, Kenneth R. Seddon & Jason A. Widegren, *Nature* **2006**, Vol.439, 831-834
- [4] Kalb, Roland Stephan; Kotschan, Michael, *Sigma Aldrich Chem Files* **2005**, Vol 5, No. 6, 17
- [5] Caution: Sodium sulphate is a better demulsifier than potassium nitrate but may precipitate insoluble heavy metal sulphates. Depending on the heavy metal the appropriate demulsifier has to be chosen.
- [6] *mercaptane* is derived from the Latin word "mercurio captum" = mercury capturing; *Römpf Chemical Lexicon*, Vol.9, **1995**, CD-Rom version 1.0, published by Georg Thieme, Stuttgart, New York



#### **3.4.12 Patent: Liquid Sorbant, Method of Using a Liquid Sorbant and Device for Sorbing a Gas**

P. Dinnage, R. Kalb; *US20110247494 (granted)*

R. Kalb invented the claimed liquid sorbents and major parts of the method, based on the application *WO2010149674 "Method of use of an ionic liquid and device for sorption of a gas"*, another of his inventions; he was involved in the design of the device, which was leaded by P. Dinnage; he designed and selected all of the liquid sorbents to be synthesized and investigated; he performed parts of the experiments and leaded all chemical experimental work; he performed the evaluation and interpretation of the chemical results and was involved in the evaluation and interpretation of the process results. He wrote the chemical part of the manuscript. His overall contribution is about 60%.



US 20110247494A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**  
**DINNAGE et al.**

(10) **Pub. No.: US 2011/0247494 A1**

(43) **Pub. Date:** **Oct. 13, 2011**

(54) LIQUID SORBANT, METHOD OF USING A LIQUID SORBANT, AND DEVICE FOR SORBING A GAS

### Publication Classification

(51) Int. Cl.  
*B01D 53/14* (2006.01)

(75) Inventors: **Paul DINNAGE**, New Braunfels, TX (US); **Roland KALB**, Leoben (AT)

(52) **U.S. Cl.** ..... **95/92**; 95/149; 95/210; 95/211;  
95/231; 95/236; 95/186; 95/179; 95/166;  
261/34.1; 96/234; 261/127

(73) Assignee: **VTU Holding GmbH**, Grambach  
(AT)

(21) Appl. No.: **13/166,235**

(57) **ABSTRACT**

(22) Filed: **Jun. 22, 2011**

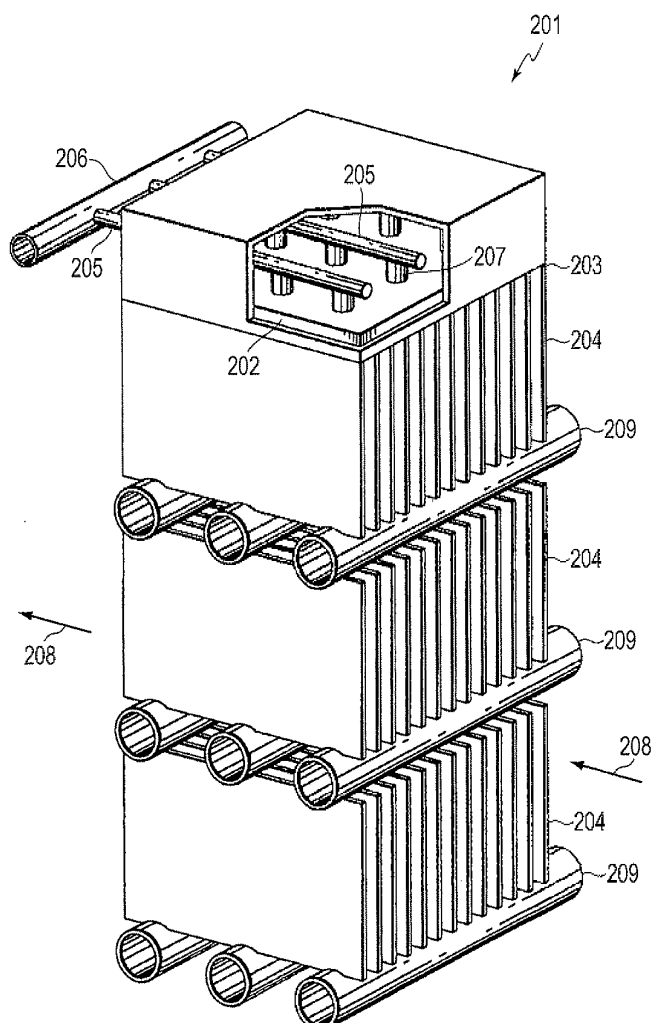
A method for sorbing a gas using an ionic liquid to sorb a vapor having an electric multi-pole moment. The ionic liquid comprises an anion and a cation. The electric multi-pole moment may be an electric dipole moment and/or an electric quadru-pole moment. The sorption may be an adsorption or an absorption. The ionic liquid may be a liquid that substantially contains only anions and cations, while not containing other components, such as water. Alternatively, a solution containing the ionic liquid and a solvent or further compound, such as water, may be used.

### Related U.S. Application Data

(63) Continuation-in-part of application No. PCT/EP2010/058856, filed on Jun. 22, 2010.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 25, 2009 (EP) ..... 09163831.2



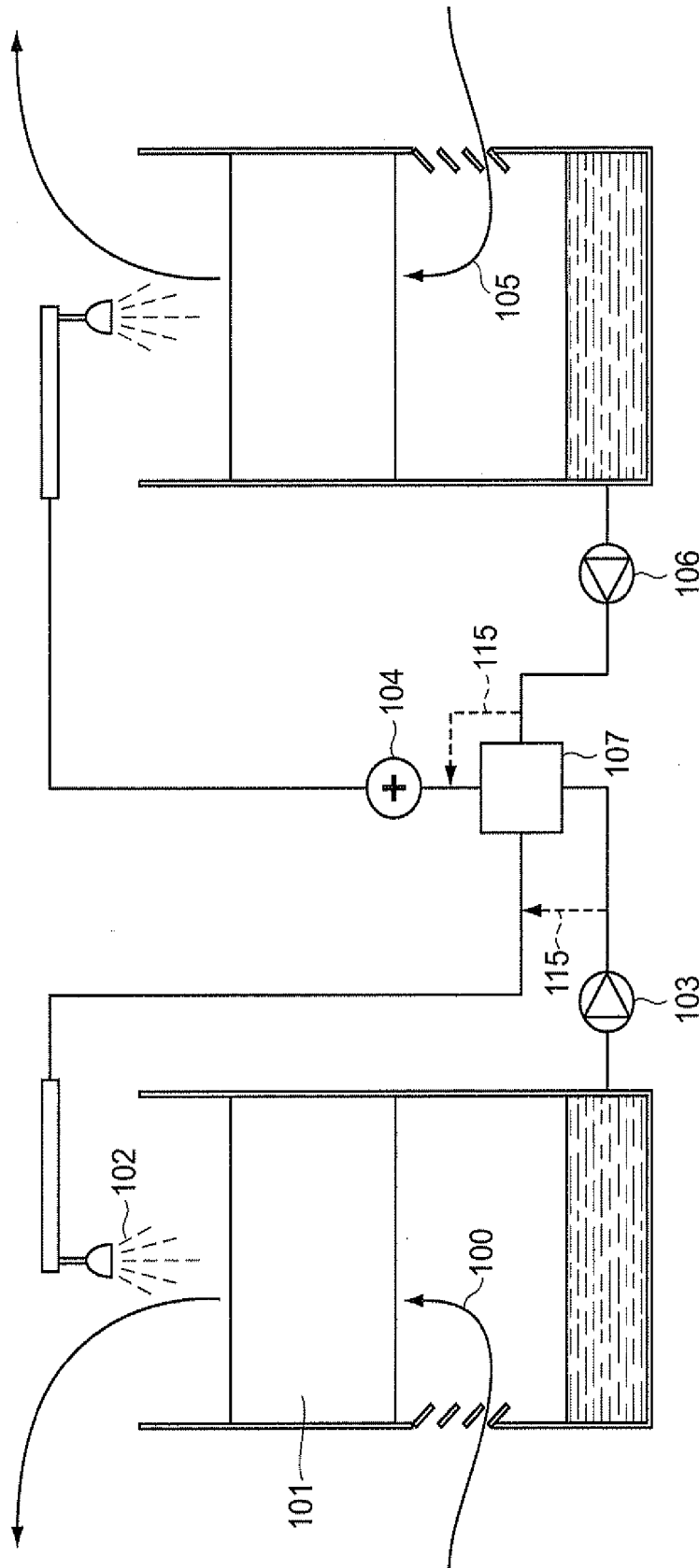


FIG. 1A

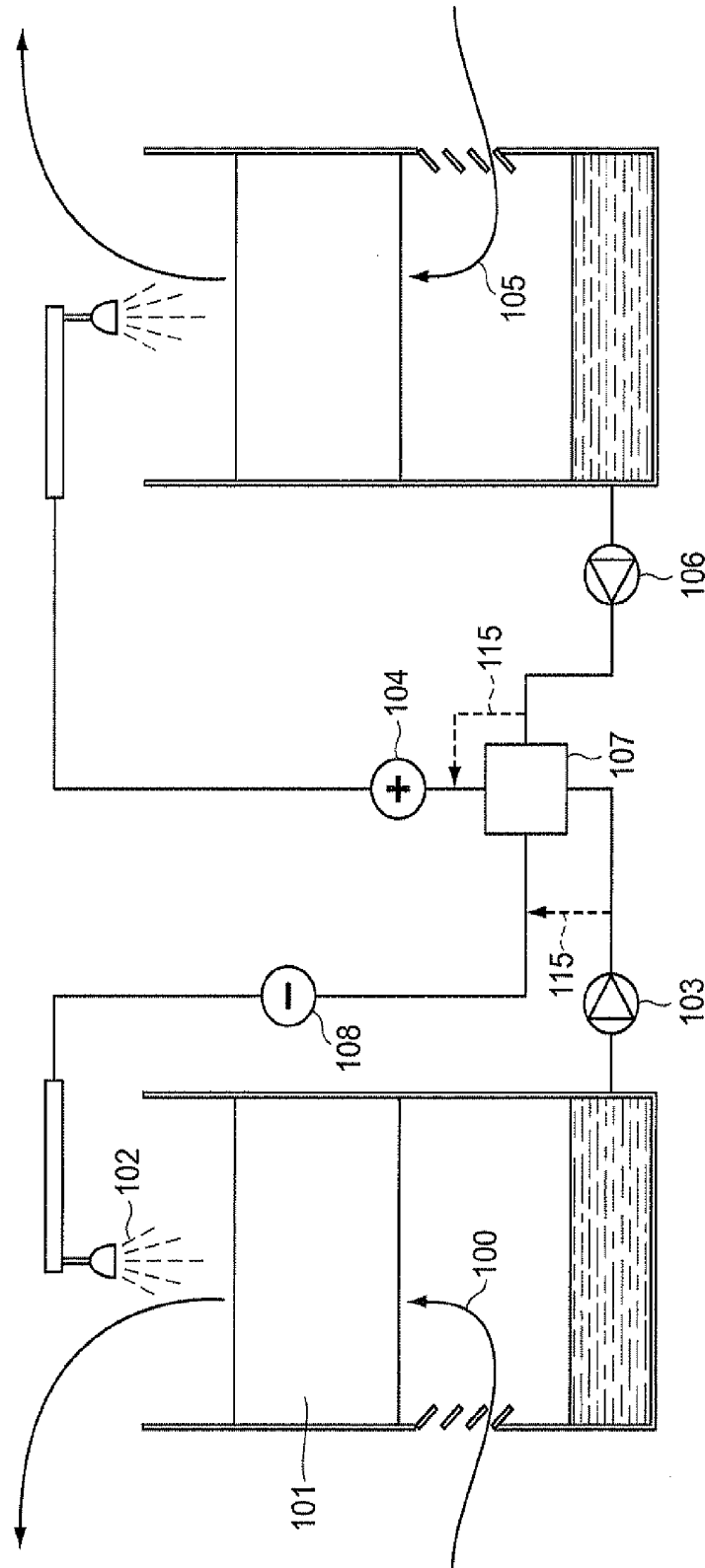


FIG. 1B

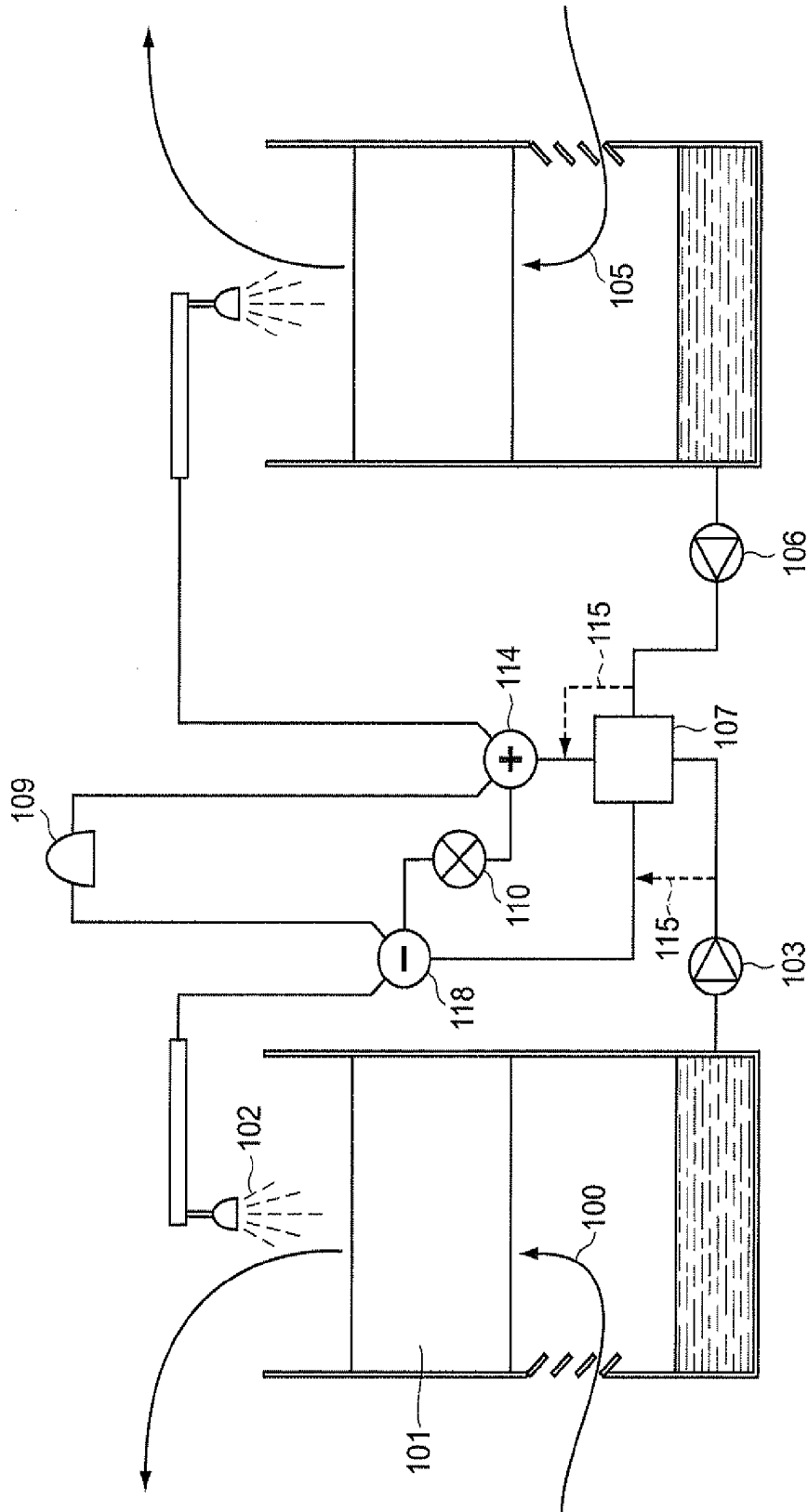


FIG. 1C



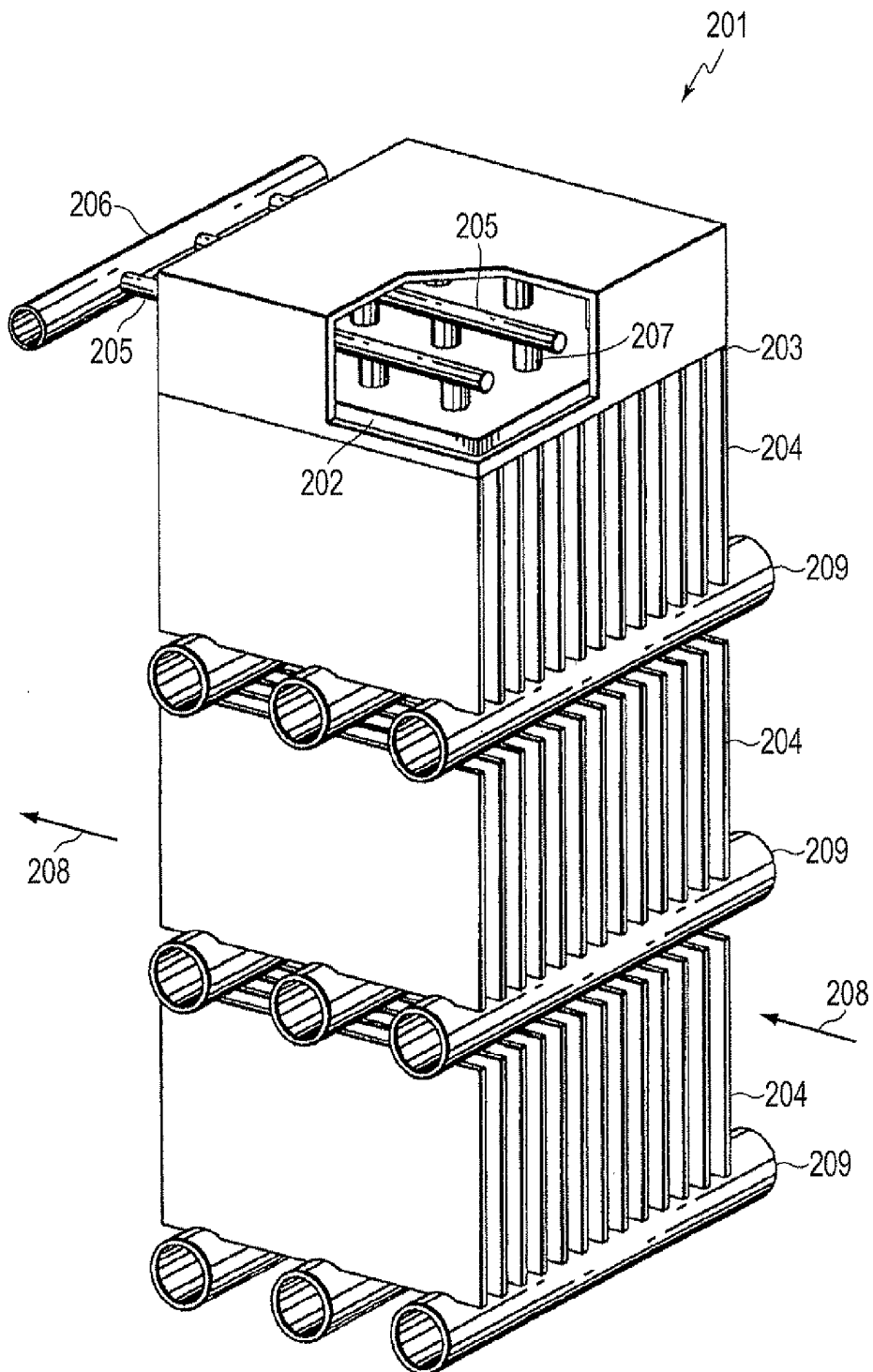


FIG. 2

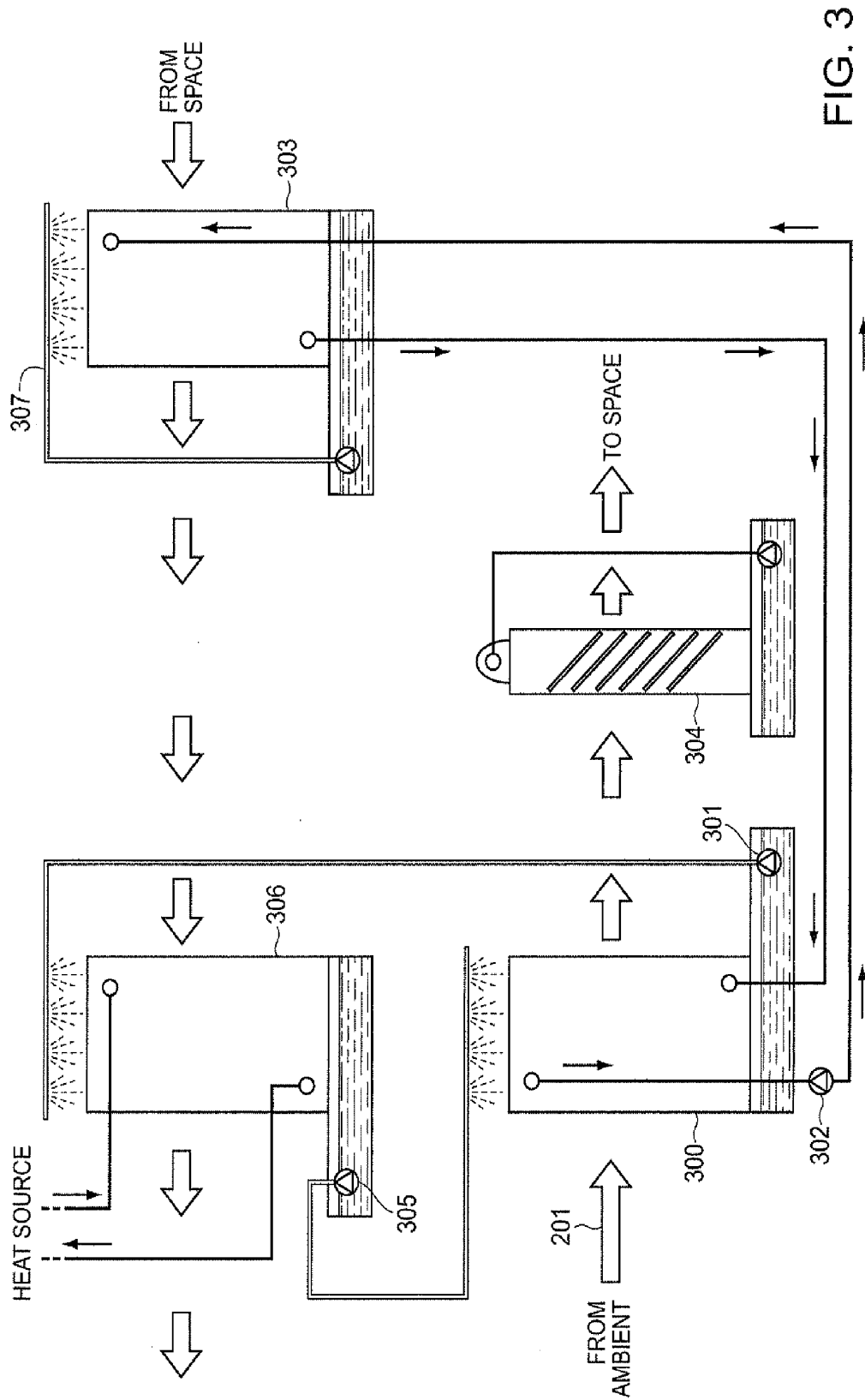


FIG. 3

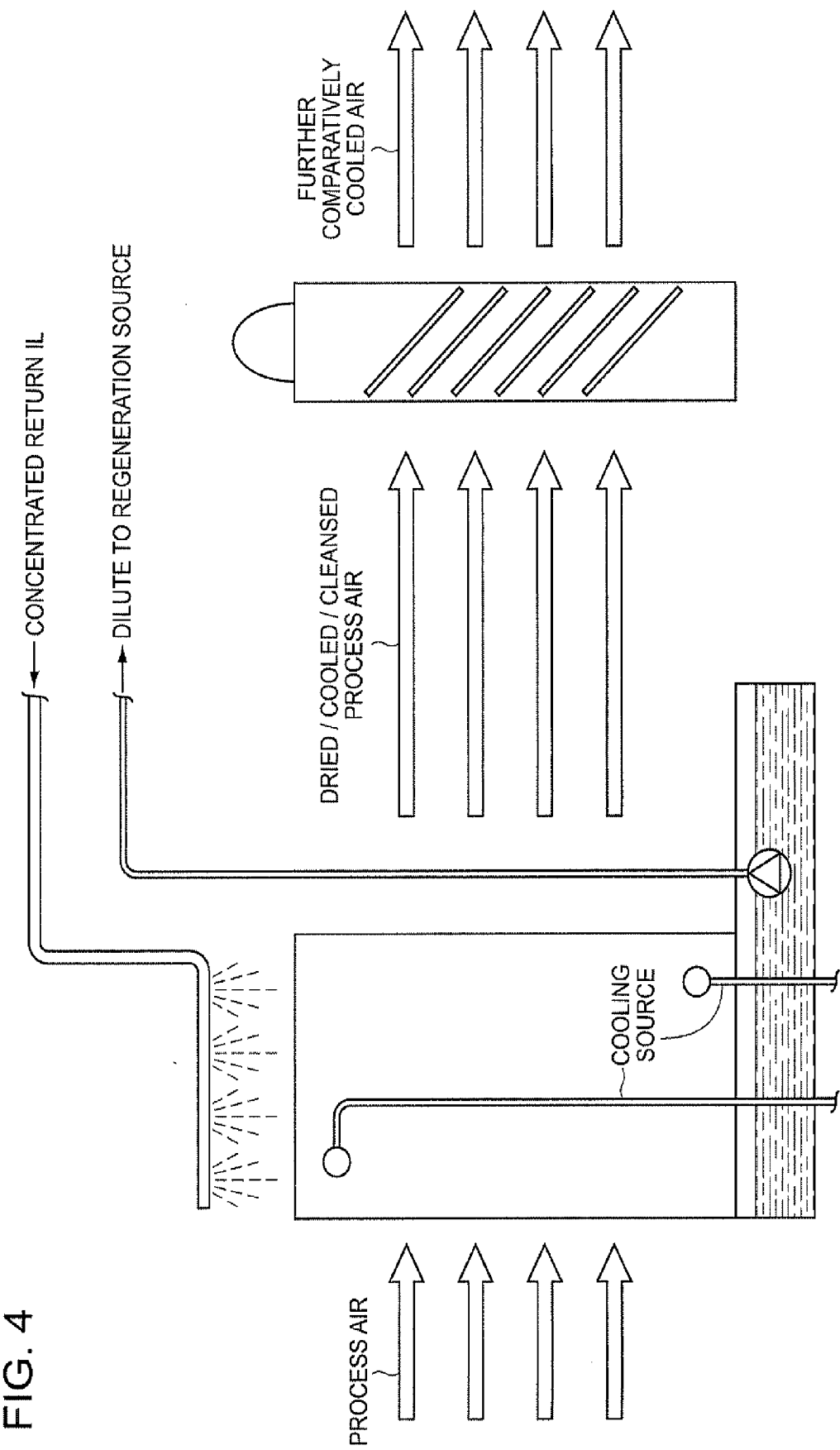


FIG. 4

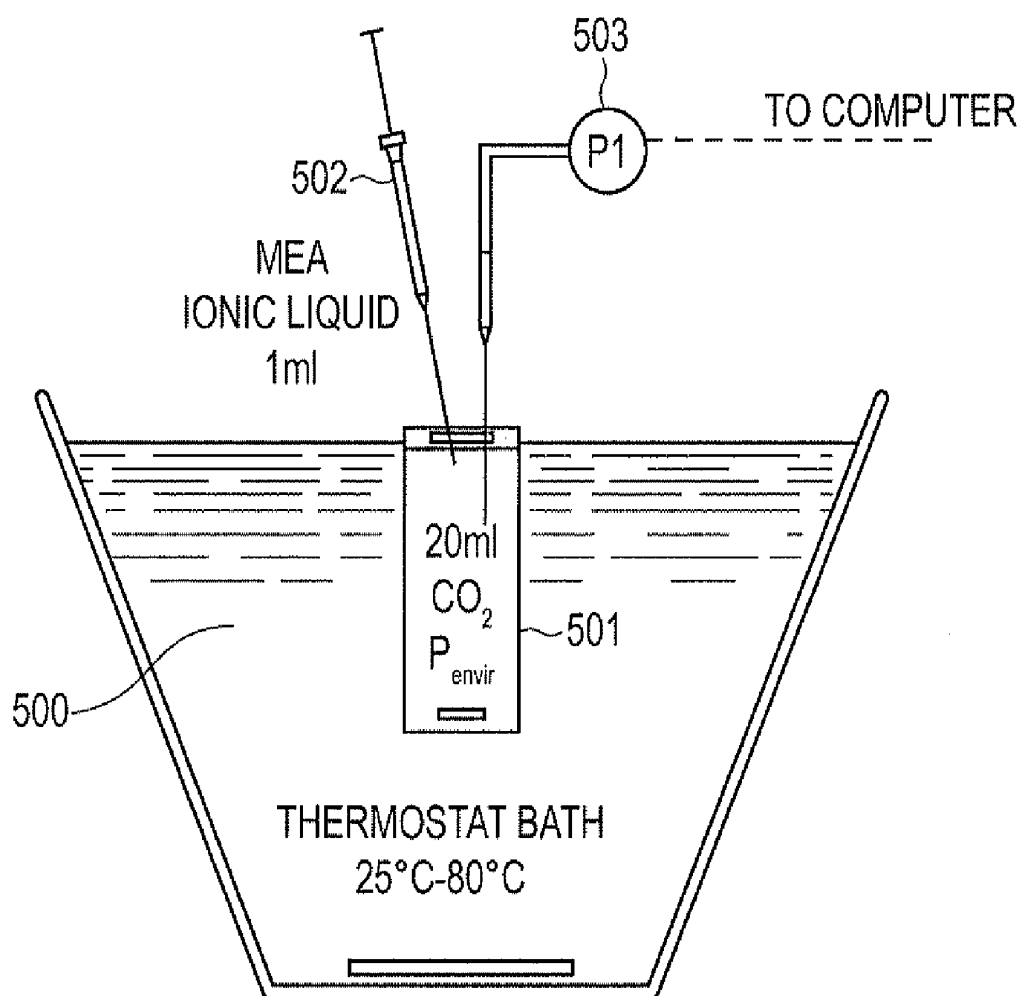


FIG. 5

FIG. 6

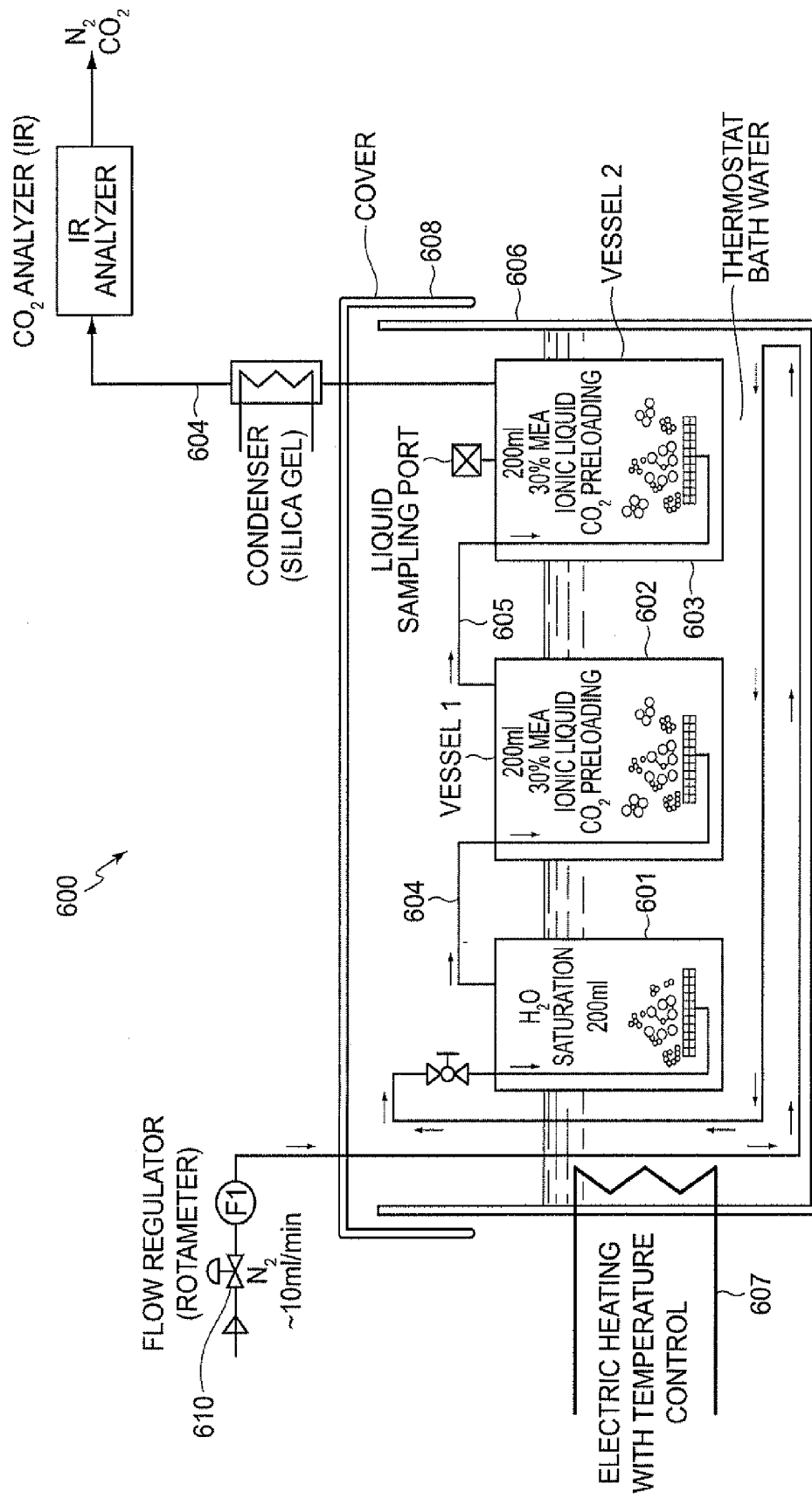


FIG. 7

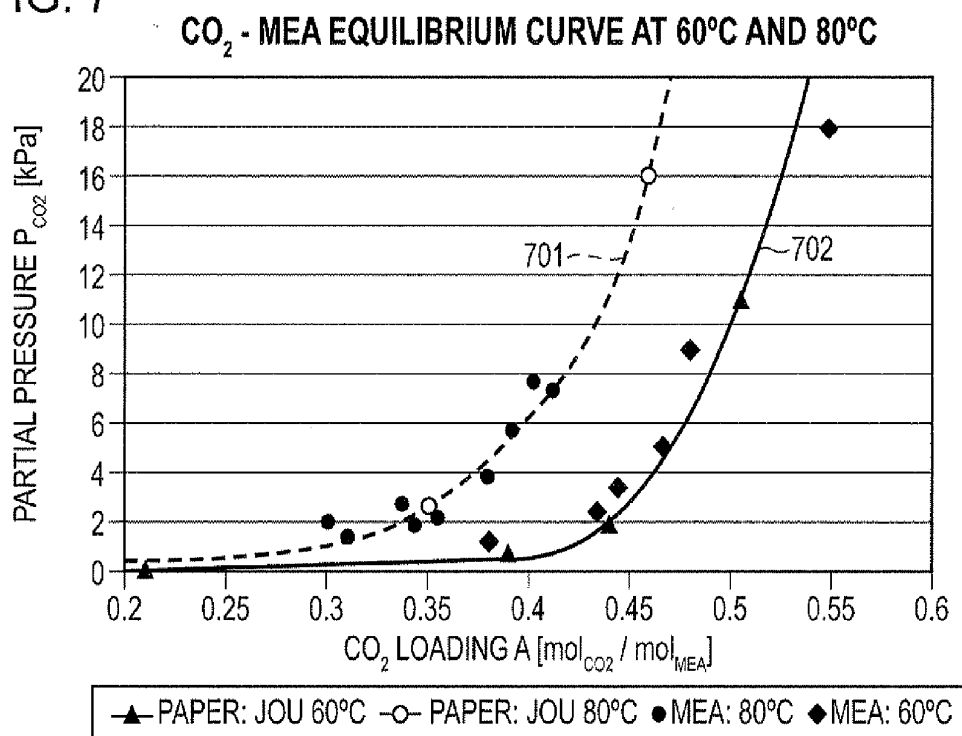
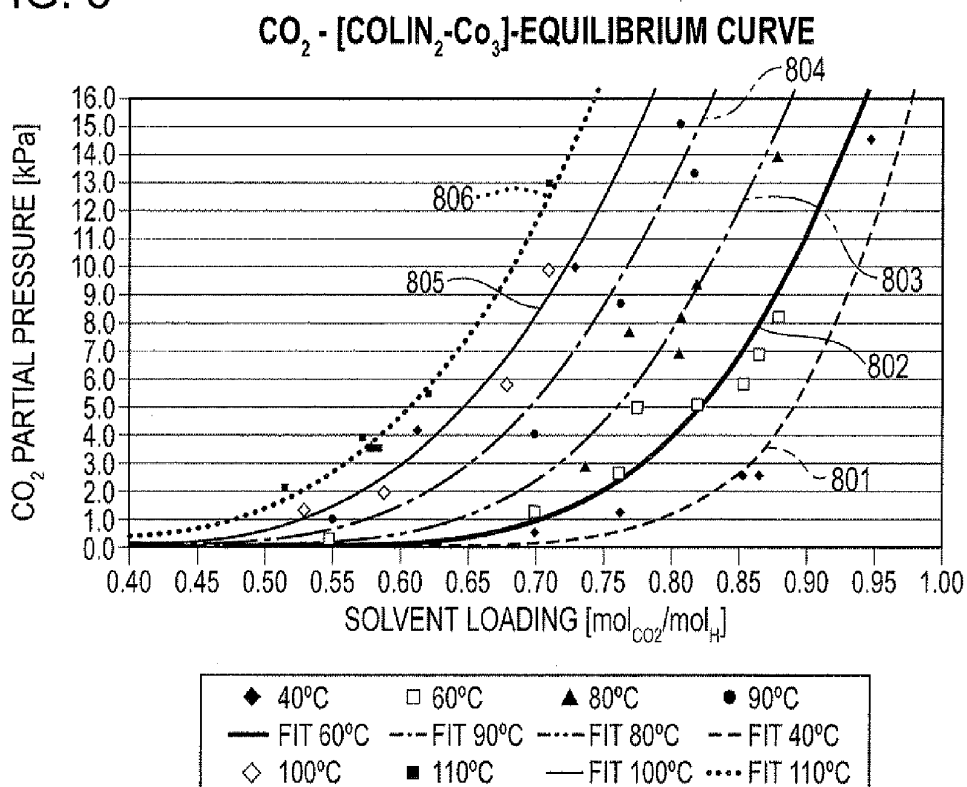


FIG. 8



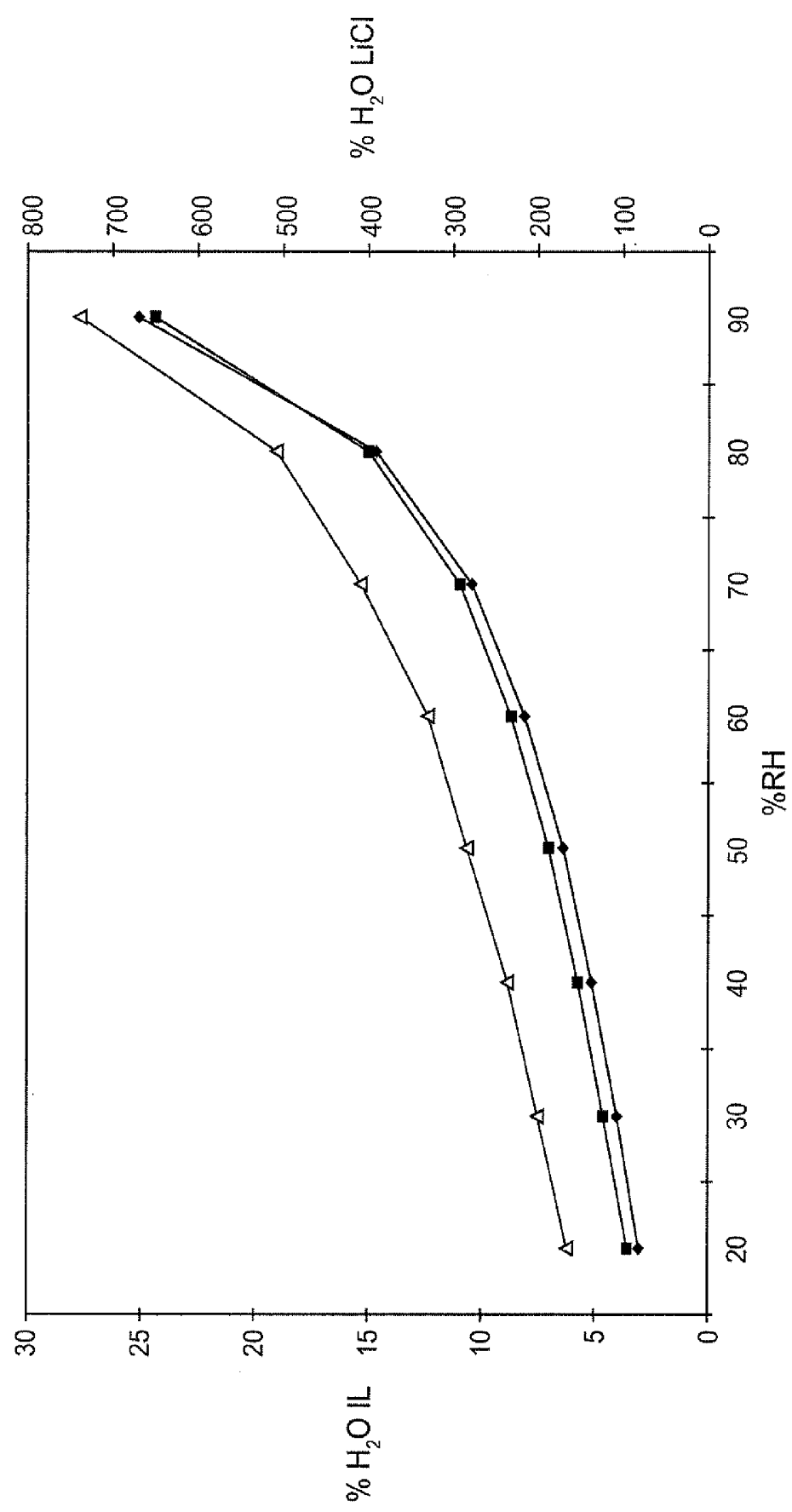


FIG. 9

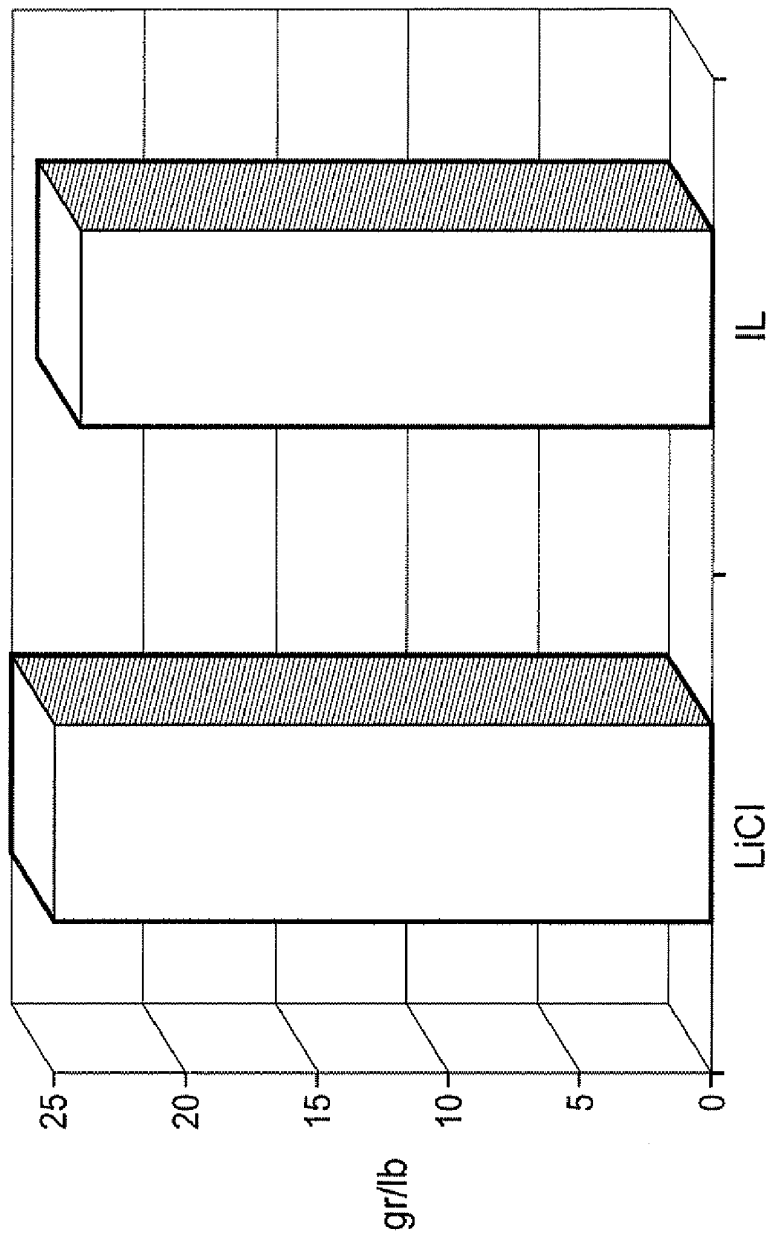


FIG. 10



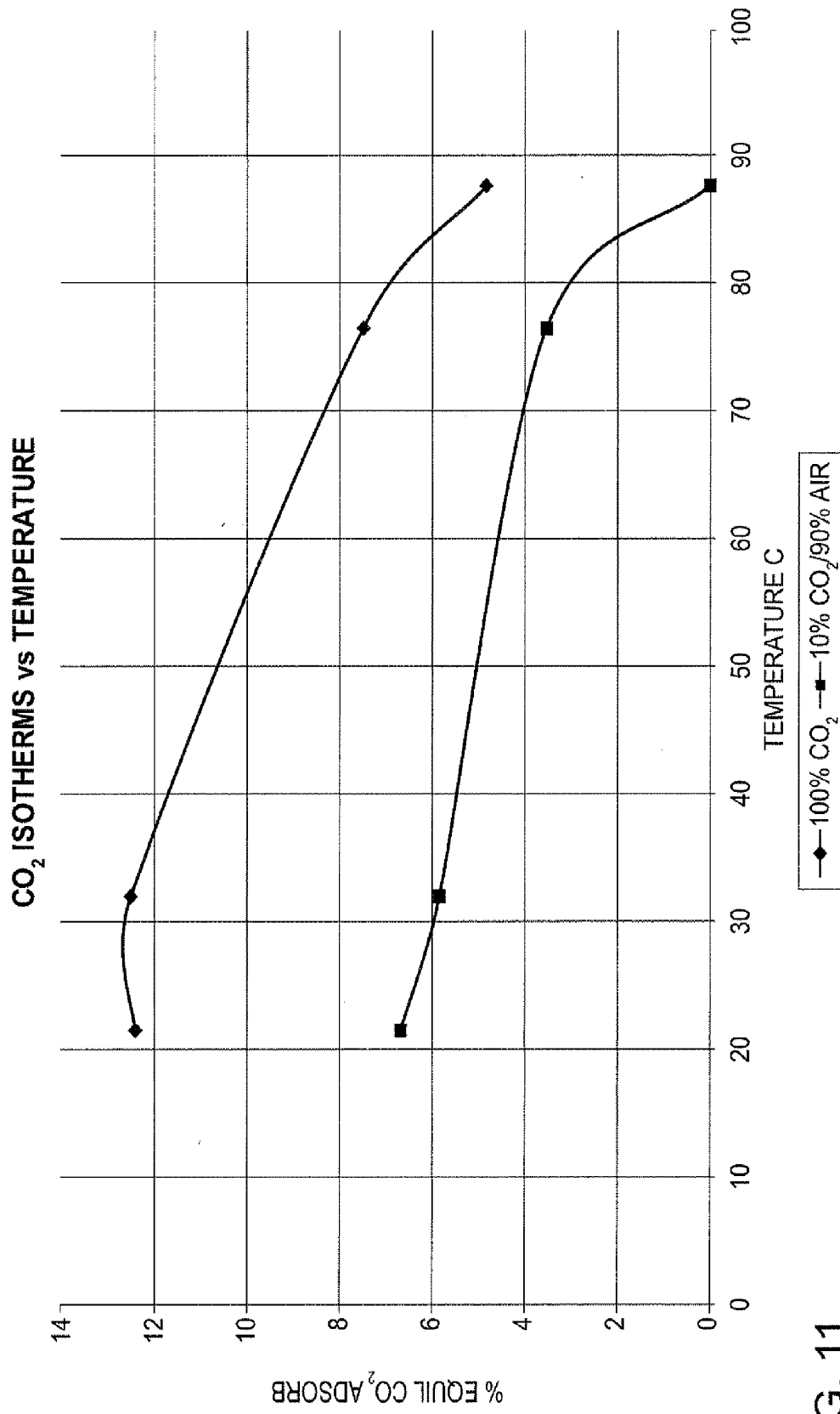
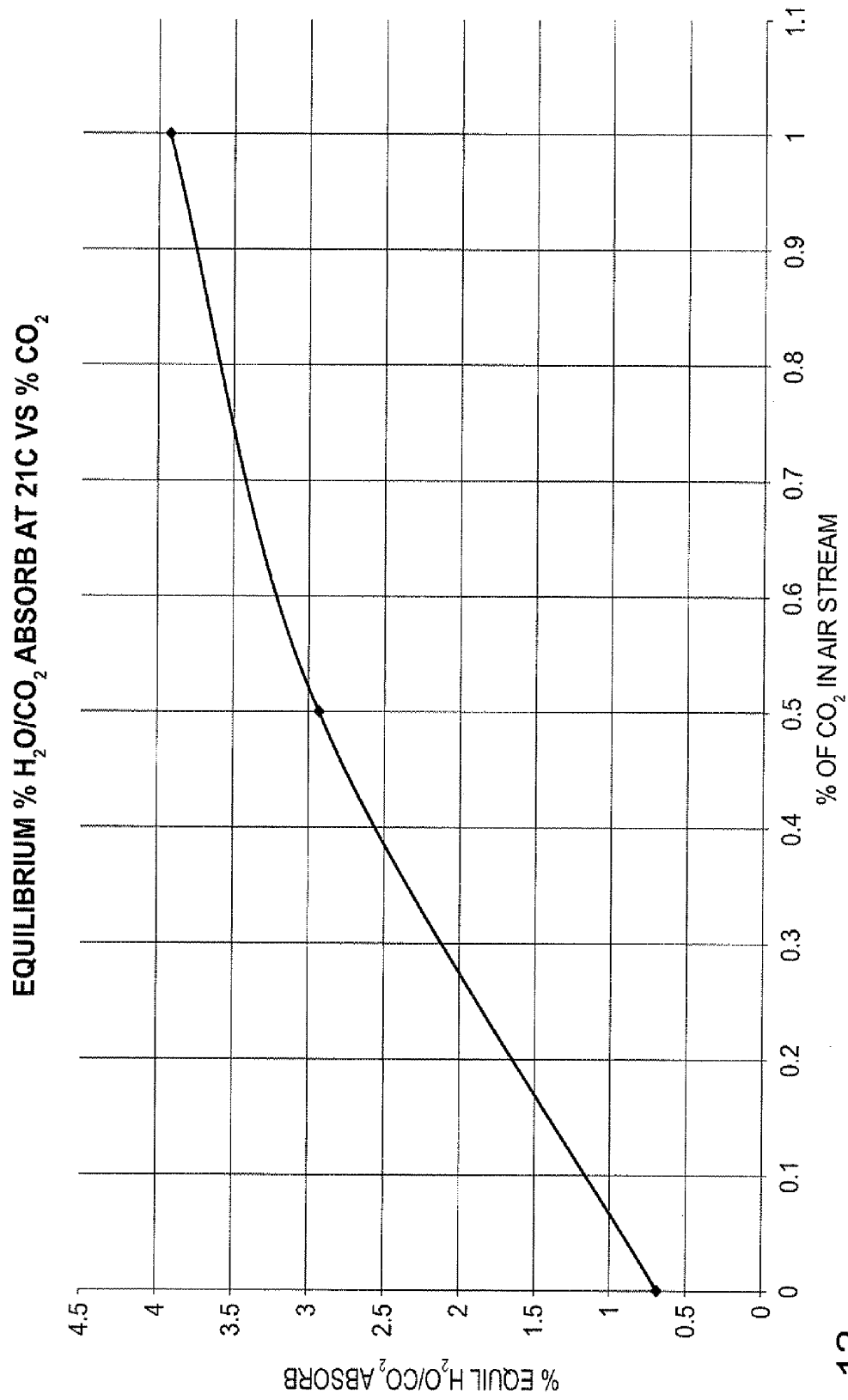


FIG. 11



**FIG. 12**

# LIQUID SORBANT, METHOD OF USING A LIQUID SORBANT, AND DEVICE FOR SORBING A GAS

## BACKGROUND

**[0001]** The invention relates to a liquid sorbant, in particular for sorbing vaporous molecules having an electric multi-pole moment.

**[0002]** Further, the invention relates to a device for sorbing vapor from a gas source.

**[0003]** Excessive water vapor ( $H_2O$  vapor) may be an undesired component that is present in many gas sources, including ambient air. In order to improve the quality of the gas source, the amount of  $H_2O$  vapor should be reduced to acceptable specifications. Various technologies have been employed for  $H_2O$  vapor removal including cooling of gas streams, or treatment with chemical solvents, physical solvents, adsorbants, absorbants and membranes. One traditional technique is liquid refrigerant expansion-compression air conditioning systems.

**[0004]** Furthermore, processes for removal of  $H_2O$  from gas sources using liquid desiccants, such as lithium chloride ( $LiCl$ ) and calcium chloride ( $CaCl_2$ ), which contact a gas source containing a high percentage of  $H_2O$  with an absorbent comprising the liquid desiccant, are known. The contact occurs at absorption conditions, to absorb at least a portion of the  $H_2O$  vapor from the  $H_2O$  vapor-containing gas source and forming a  $H_2O$  vapor-absorbent complex. Afterwards, the gas source having a reduced  $H_2O$  content is recovered, and the amount of  $H_2O$  vapor in the  $H_2O$  absorbent complex is reduced, such as by heating.

**[0005]** However, known liquid desiccants are corrosive and/or toxic and, thus, have a negative impact on the environment and may result in increased time and cost to manufacture and/or maintain devices for sorbing gasses. Also, conventional liquid desiccants contain solid, inorganic salts that may precipitate out at high concentrations and low relative humidity.

**[0006]** Although desiccation is referred to in various portions of the specification, the scope of this disclosure is not limited thereto. Desiccation is a common adsorption process and is used as an exemplary adsorption process throughout the specification. However, the concepts recited herein and directed to desiccation are equally applicable to adsorption processes for other multi-pole molecules, such as  $CO_2$ , etc. Thus, throughout this specification “water vapor” or similar terms may be considered to encompass other multi-pole molecules.

## SUMMARY

**[0007]** An objective is to provide a method for removing a vaporous component from a gas source, and a device for removing a vaporous component from a gas source, which is safer or less expensive to use than known methods and devices. According to this application the terms “vapor” and “vaporous” may be used interchangeably, i.e. no distinction is made between these two terms.

**[0008]** This objective may be solved by using an ionic liquid, or preferably a room temperature ionic liquid (RTIL), more preferably an ionic liquid that remains in a liquid state with sorbic loadings typical in a specific sorbant process, in

particular as a liquid sorbant for sorption of a vapor having an electric multi-pole moment and a device using the ionic liquid for sorption of a vapor.

**[0009]** An ionic liquid may be used as a sorbant for sorption of a vapor having an electric multi-pole moment, wherein the ionic liquid comprises an anion and a cation. The cation may be a coordinating cation, which is capable of interacting with the multipole-moment vapor molecules by means of Coulomb forces, hydrogen bonding, Van der Waals forces, etc.

**[0010]** In particular, the electric multi-pole moment may be an electric dipole moment and/or an electric quadrupole moment. The sorption may be an adsorption or an absorption. Initially, the ionic liquid may be a pure ionic liquid, i.e. a liquid substantially containing only anions and cations, while not containing other components, e.g. water. Alternatively, the initial ionic liquid may be a solution containing the ionic liquid and a solvent or further compound, e.g. water, may be used. In the most generic form, the ionic liquids may be represented by  $[Q^+][Z^{n-}]$ , wherein Q represents a cation, which may be produced by a process as described, for example, in WO 2005/021484 that is hereby totally incorporated by reference in its entirety.

**[0011]** There are many benefits of using ionic liquids as sorbants. Ionic liquids are liquid at most working conditions and, in many cases, ionic liquids are liquid even at low temperatures. Room temperature ionic liquids may be liquid as pure substances, which means that they do not crystallize at low temperatures or low to zero water content, such as 100 ppm or less. Compared to  $LiCl$  and  $CaCl_2$ , ionic liquids have very low corrosion, similar desorption temperature and enthalpies, good shape of the isotherms, are not volatile compared to triethylene glycol, and may be selected to be not as toxic.

**[0012]** The term “ionic liquid” may include all liquid organic salts and mixtures of salts consisting of organic cations, organic anions, or inorganic anions. Moreover, additional hygroscopic or even non-hygroscopic salts with inorganic cations and organic or inorganic anions may be dissolved in the ionic liquid, containing, but definitely not limited to, the identical anion or identical anions as found in the basic ionic liquid. Small amounts of additives may be dissolved in the ionic liquid. The ionic liquids may have a melting point of less than about  $250^\circ C$ , such as less than about  $200^\circ C$ ,  $175^\circ C$ ,  $150^\circ C$ ,  $125^\circ C$ , and less than about  $100^\circ C$ . According to the generally accepted literature (e.g. Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); “Ionic Liquids in Synthesis,” Wiley-VCH 2008; ISBN 978-3-527-31239-9), ionic liquids are melts of low melting salts with melting points equal to or below  $100^\circ C$ . However, the melting temperature of  $\leq 100^\circ C$  is chosen arbitrarily by definition. Therefore, according to this application, salts with melting temperatures  $>100^\circ C$  but  $<250^\circ C$  are included as ionic liquids as well. A cation and an anion may be linked by, for example, an alkyl group to form a zwitterionic ion.

**[0013]** The liquid sorbant is based on ionic liquids as defined above. The ionic liquid component or components itself may not be liquid at typical working condition temperatures, e.g.  $-20^\circ C$  to  $+160^\circ C$ . To keep the liquid sorbant, which is based on ionic liquids, liquid at these working temperatures, especially at the low working temperatures, additional polar solvents like water or organic solvents like alcohols, polyalcohols, ethers, polyethers, ketones, amides, sulfoxides, sulfones, esters, aminoxides, etc. can be added.

[0014] The ionic liquid and the polar solvents may form a homogenous mixture, or they may form an emulsion.

[0015] The term “based on an ionic liquid,” as used herein, denotes the component or group of components that have the highest percentage, and is (are) an ionic liquid(s) or is (are) formed by a mixture of ionic liquids. For example, the amount of water in the desiccant fluid may be between 1 and 90 mass %, such as between 5 and 80 mass %, between 7 and 70 mass %, between 9 and 60 mass %, and between 10 and 50 mass %. For example, the amount of molecular solvents in the desiccant fluid may be between 0.1 and 20 mass %, such as between 0.1 and 10 mass %, and between 0.1 and 5 mass %.

[0016] A device for sorption of a vapor having an electric multi-pole moment is provided, wherein the device comprises a reservoir of an ionic liquid comprising an anion and a cation. The device also comprises a surface on which the ionic liquid is dispersed and re-circulated to contact a source of gas.

[0017] The device may comprise an inlet, a container including the ionic liquid and, optionally, an outlet. The device may be used to sorb vapor having an electric multi-pole moment, e.g. CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O vapor, from a medium that is selected from the group consisting of compressed air, inhaled air, exhaled air, and ambient air. The device may include a heat pump or act as an air conditioner, and include a means for regenerating the ionic liquid in order to remove the sorbed di/multi-pole. The device may comprise a circuit including CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O vapor and the ionic liquid, which comprises an anion and a cation, as working media. Using a pair of working media containing CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O vapor and an ionic liquid in a device may be advantageous because CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O vapor are not toxic and are of less concern with respect to environmental effects compared to other vaporizable working substances.

[0018] The ionic liquid may serve as a solvent, dispersion agent, or gelling agent to dissolve, disperse or gel hygroscopic particles. The hygroscopic particles may include silica gel, alumina, activated carbon, zeolite, or molecular sieve, such as 4 A or 13x molecular sieve, polysaccharides, polyalcohols, polymer desiccants, or any other hygroscopic materials or adsorbent materials. The particles may be of 1 micron to 100 microns in size. The addition of hygroscopic particles to the ionic liquid can be chosen in order to manipulate the shape of the composite slurry isotherm. For example, the addition of molecular sieve will enhance the capacity to adsorb/absorb at low vapor pressures. Due to the large molecular size of many ionic liquids they will not have the same masking effect as LiCl and other hygroscopic salts with respect to molecular sieve, which due to their size and polarity, would be preferentially attracted to the same sites that would attract the desired sorbate.

[0019] In embodiments, a method of using an ionic liquid for sorption of a gas having an electric multi-pole moment is provided, wherein the ionic liquid comprises a carbanion and a cation.

[0020] Such ionic liquids may be a suitable medium to sorb specific gases, e.g. CO<sub>2</sub> vapor or H<sub>2</sub>O vapor, out of a mixture of gases with breathing air and may also be suitable to release these specific gases or vapor again. The specific gases or vapor and the ionic liquid may form a complex, i.e., the specific gases or vapor may be bound in a complex. Using such ionic liquids for sorption of gases or vapors may be advantageous because ionic liquids having no, or at least substantially no, vapor pressure (e.g., a non-measurable

vapor pressure or even a vapor pressure in the same magnitude of order of steel) may be used. Thus, the gases, vapors, or mixture of gases and vapors may not be contaminated by vapors of the ionic liquid. For example, the removal of CO<sub>2</sub> by using ionic liquids may exhibit an improved performance even in cases where the vapor pressure of CO<sub>2</sub> is low. For example, the desorption process may be enhanced by providing lower pressures during desorption.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0021] The invention will be described in more detail hereinafter with reference to examples of embodiments, but the invention is not limited thereto.

[0022] FIG. 1A illustrates a basic dehumidifier arrangement;

[0023] FIG. 1B illustrates an enhanced dehumidification arrangement with additional cooling;

[0024] FIG. 1C illustrates a heat pump enhanced arrangement of a dehumidifier;

[0025] FIG. 2 illustrates an embodiment with ionic liquid flowing over heated or cooled surfaces to enhance adsorption and desorption processes;

[0026] FIG. 3 illustrates an arrangement for desiccant cooling;

[0027] FIG. 4 illustrates an ambient process air cooling;

[0028] FIG. 5 schematically illustrates a test arrangement for measuring a gas sorption;

[0029] FIG. 6 schematically illustrates a test arrangement for measuring equilibrium curves;

[0030] FIG. 7 illustrates equilibrium curves for monoethanolamine;

[0031] FIG. 8 illustrates equilibrium curves for choline carbonate;

[0032] FIG. 9 illustrates isotherms of ionic liquid desiccants and LiCl;

[0033] FIG. 10 illustrates the  $\Delta X$  of an ionic liquid desiccant and LiCl;

[0034] FIG. 11 illustrates CO<sub>2</sub> isotherms;

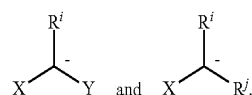
[0035] FIG. 12 illustrates Equilibrium of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>.

## DETAILED DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

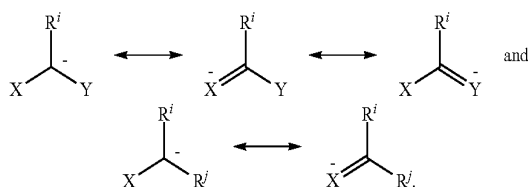
[0036] Further aspects of embodiments of the method of using an ionic liquid for sorption of a gas are described below. However, this disclosure also applies to the device for sorption of a gas.

[0037] The ionic liquid may satisfy the generic formula [Q<sup>+</sup>] [A<sup>-</sup>],

[0038] wherein the anion may be described by one of the following structures:



[0039] The anion may be described by the resonant or mesomeric states:



wherein X and Y may indicate, independently from each other, groups that may attract electrons due to the inductive effect or the mesomeric effect and/or that may delocalize and/or stabilize (localize) electrons. Examples for such groups may be:  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}-\text{R}^k$ ,  $-\text{COOR}^k$ ,  $-\text{C}=\text{N}-\text{R}^k$ ,  $-\text{CO}-\text{NR}^k\text{R}^m$ ,  $-\text{NR}^k\text{R}^m$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^k$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^k$ ,  $-\text{SO}-\text{R}^k$ ,  $-\text{SO}_2-\text{R}^k$ ,  $-\text{SO}_2-\text{OR}^k$ ,  $-\text{PO}-\text{OR}^k\text{OR}^m$  (phosphonate),  $-\text{I}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CCl}_2\text{R}^k$ ,  $-\text{CClR}^k\text{R}^m$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{R}^k$ ,  $-\text{CFR}^k\text{R}^m$ ,  $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{COOCF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m\text{R}^n$ ,  $-\text{C}/\text{CR}^m$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{CN}$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{CO}-\text{R}^k$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{COOR}^k$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{C}=\text{N}-\text{R}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{CO}-\text{NR}^n\text{R}^o$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{NR}^n\text{R}^o$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{OR}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{SR}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{SO}-\text{R}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{SO}_2-\text{R}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{SO}_2-\text{OR}^n$ ,  $-\text{CR}^k=\text{CR}^m-\text{SO}_2\text{CF}_3$ .

[0040]  $\text{R}^k$ ,  $\text{R}^m$ ,  $\text{R}^n$ ,  $\text{R}^o$  may, independently from each other, denote hydrogen,  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{30}$ -alkyl and their aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$  or  $-\text{CO}-\text{N}$  substituted components, like methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, icosyl, henicoyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl, pentacosyl, hexacosyl, heptacosyl, octacosyl, nonacosyl, triacontyl, phenylmethyl (benzyl), diphenylmethyl, triphenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl, methoxy, ethoxy, formyl, acetyl or  $\text{C}_n\text{F}_2$   $(n-a)+(1-b)\text{H}_{2a+b}$ , wherein  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  and  $b=0$  or 1 (e.g.  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_{(n-2)}\text{F}_{2(n-2)+1}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ,  $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ ,  $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ );

[0041]  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_{12}$ -cycloalkyl and their aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  or  $-\text{CO}-\text{O}-$  substituted components e.g. cyclopentyl, 2-methyl-1-cyclopentyl, 3-methyl-1-cyclopentyl, cyclohexyl, 2-methyl-1-cyclohexyl, 3-methyl-1-cyclohexyl, 4-methyl-1-cyclohexyl or  $\text{C}_n\text{F}_2$   $2(n-a)+(1-b)\text{H}_{2a-b}$  wherein  $n \leq 0$ ,  $0 \leq a \leq n$  and  $b=0$  or 1;

[0042]  $\text{C}_2$ - to  $\text{C}_{30}$ -alkenyl and their aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-,

$-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  or  $-\text{CO}-\text{O}-$  substituted components (e.g. 2-propenyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl or  $\text{C}_n\text{F}_2$   $(n-a)-(1-b)\text{H}_{2a-b}$ , wherein  $n \leq 30$ ,  $0 \leq a \leq n$  and  $b=0$  or 1);

[0043]  $\text{C}_3$ - to  $\text{C}_{12}$ -cycloalkenyl and their aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  or  $-\text{CO}-\text{O}-$  substituted components, (e.g. 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 2,5-cyclohexadienyl or  $\text{C}_n\text{F}_2$   $2(n-a)-(1-b)\text{H}_{2a-b}$  wherein  $n \leq 0$ ,  $0 \leq a \leq n$  and  $b=0$  or 1); and

[0044] aryl or heteroaryl having 2 to 30 carbon atoms and their alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  or  $-\text{CO}-\text{O}-$  substituted components (e.g. phenyl, 2-methyl-phenyl (2-tolyl), 3-methyl-phenyl (3-tolyl), 4-methyl-phenyl, 2-ethyl-phenyl, 3-ethyl-phenyl, 4-ethyl-phenyl, 2,3-dimethyl-phenyl, 2,4-dimethyl-phenyl, 2,5-dimethyl-phenyl, 2,6-dimethyl-phenyl, 3,4-dimethyl-phenyl, 3,5-dimethyl-phenyl, 4-phenyl-phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 1-pyrrolyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 2-pyridinyl, 3-pyridinyl, 4-pyridinyl or  $\text{C}_6\text{F}_{(5-a)}\text{H}_a$  wherein  $0 \leq a \leq 5$ ), wherein pairs of the  $\text{R}^k$ ,  $\text{R}^m$ ,  $\text{R}^n$ ,  $\text{R}^o$  may be bonded directly to each other or via  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , which may be substituted if necessary, so that a saturated, unsaturated, or conjugated unsaturated ring may be formed.

[0045] The ionic liquid may have the generic formula  $[\text{Q}]^+ [\text{A}^a]^-$ , wherein  $[\text{A}^a]^-$  with the charge  $a^-$  is selected out of the group consisting of the following molecules in their deprotonated and therefore anionic form:

[0046] dialkyl ketones, dialkyl-1,3-diketones, alkyl- $\beta$ -keto esters, terminal alkynes, linear or cyclic 1,3-thioethers, dialkyl phosphonates, dialkyl malonic acid esters,  $\beta$ -cyano carbonic acids and their respective alkylesters,  $\beta$ -alkoxy carbonic acids and their respective alkylesters,  $\beta$ -cyano nitriles, cyclopentadiene (optionally substituted), trialkylimines, dialkylimines, diaryl ketones, alkyl-aryl-ketones, diaryl-1,3-diketones, diketones,  $\beta$ -aryloxy carbonic acids and their respective alkylesters,  $\beta$ -aryloxy carbonic acids and their respective arylesters, aryl- $\beta$ -ketoesters, diarylphosphonates, alkyl-aryl-phosphonates, diaryl malonic acid esters, alkyl-aryl-malonic acid esters,  $\beta$ -cyano carbonic acids arylesters and arylimines.

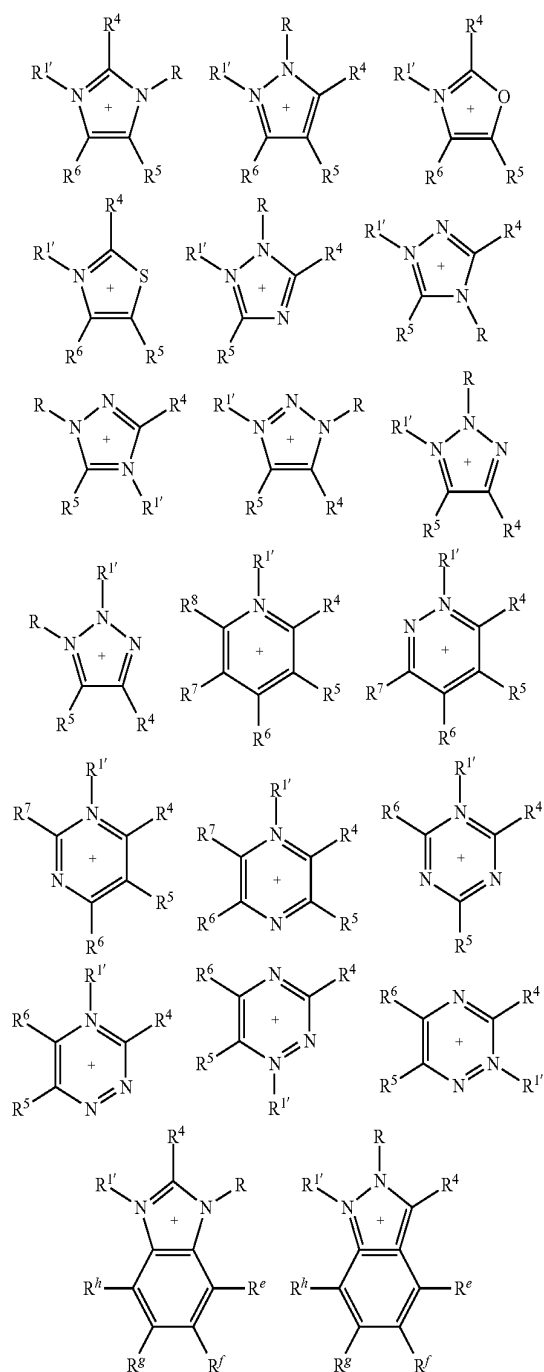
[0047] The ionic liquid may satisfy the generic formula  $[\text{Q}]^+ [\text{A}^a]^-$ , wherein  $[\text{A}^a]^-$  is a carbanion formed by deprotonating a chemical compound out of the group consisting of: acetoacetic ester, malonic mononitrile, malonic acid dimethylester, malonic acid diethylester, acetylacetone, malonic acid dinitrile, acetone, diethylketone, methylethylketone, dibutylketone, 1,3-dithian, acetaldehyde, benzaldehyde, crotonaldehyde and butyraldehyde.

[0048] The ionic liquid may satisfy the generic formula  $[\text{Q}]^+ [\text{A}^a]^-$ , wherein  $[\text{A}^a]^-$  is a carbanion and wherein  $[\text{Q}]^+$  is one out of the group consisting of quaternary ammonium cation  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}]^+$ , phosphonium  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}]^+$ , sulfonium  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{S}]^+$  and a hetero aromatic cation. The carbanion may be formed by deprotonating a chemical compound out of the group consisting of: acetoacetic ester, malonic mononitrile, malonic acid dimethylester, malonic acid diethylester, acetylacetone, malonic acid dinitrile, acetone, diethylketone, methylethylketone, dibutylketone, 1,3-dithian, acetaldehyde, benzaldehyde, crotonaldehyde and butyraldehyde.

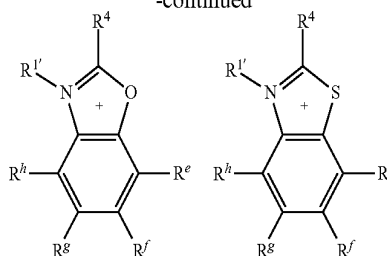
[0049]  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  may be alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, which may be independently substituted.

**[0050]** Two of the moieties  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may form a ring together with a hetero-atom to which they are bound. The ring may be saturated, unsaturated, substituted or unsubstituted. The chain may be interrupted by one or more hetero-atoms out of the group consisting of O, S, NH or N—C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0051]** The hetero aromatic cation may be a 5 or 6 membered ring comprising at least one N and if necessary one O and/or one S. The hetero aromatic cation may be substituted or unsubstituted and/or annelated. The hetero aromatic cation may be selected from the group consisting of:



-continued



**[0052]** wherein the moieties R may be one of the following: hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkinyl, aryl or heteroaryl, wherein the latter seven moieties may have one or more halogenic moiety and/or one to three moieties selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, aryl, heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wherein R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> may be hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl or benzyl.

**[0053]**  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may be hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or heteroaryl which may be independently substituted.

**[0054]** Two of the moieties  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may form a ring together with a hetero-atom to which they are bound. The ring may be saturated, unsaturated, substituted or unsubstituted. The chain may be interrupted by one or more hetero-atoms out of the group consisting of O, S, NH or N—C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0055]**  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may be, independently of each other, hydrogen, halogen, nitro, cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, wherein the latter 6 moieties may comprise one or more halogenic moiety and/or one to three moieties selected out of the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, aryl, heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wherein R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl or benzyl.

**[0056]** Two neighboring moieties of the moieties R,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may form, together with an atom to which they are bound, a ring which may be unsaturated or aromatic, unsaturated or saturated, wherein the chain formed by the respective moieties may be interrupted by one or more hetero-atoms out of the group consisting of O, S, NH or N—C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0057]**  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ , and  $R^h$  may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, aryl-, heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> or COR<sup>c</sup>, wherein R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl or benzyl; such as hydrogen, halogen, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, or hydrogen and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

**[0058]** The ionic liquid that may be part of the sorbant fluid or may even form the main component of the sorbant fluid and may be designed according to specific needs. In general the ionic liquid may satisfy the generic formula  $[A]^+[B]^-$ , wherein  $[A]^+$  is one out of the group consisting of quaternary ammonium cation  $[R^1R^1R^2R^3N]^+$ , phosphonium cation



**[0068]** Two of the moieties  $R^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may form a ring together with a hetero-atom to which they are bound. The ring may be saturated, unsaturated, substituted or unsubstituted. The chain may be interrupted by one or more hetero-atoms out of the group consisting of O, S, NH or N—C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0069]**  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may be, independently of each other, hydrogen, halogen, nitro, cyano, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, wherein the latter six moieties may comprise one or more halogenic moiety and/or one to three moieties selected out of the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, aryl, heteroaryl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COR<sup>c</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, wherein R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl or benzyl.

**[0070]** Two neighboring moieties of the moieties R,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may form, together with an atom to which they are bound, a ring which may be aromatic, unsaturated or saturated, wherein the chain formed by the respective moieties may be interrupted by one or more hetero-atoms out of the group consisting of O, S, NH or N—C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0071]** R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, and R<sup>h</sup> may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, aryl-, heteroaryl-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, halogen, OR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, COOR<sup>c</sup>, CO—NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> or COR<sup>c</sup>, wherein R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> may be, independently of each other, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl or benzyl, such as hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, or hydrogen and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

**[0072]** Cations may be selected out of the group consisting of: mono-, di-, tri-, or tetra-alkyl-ammonium, mono-, di-, tri-, or tetra-alkylphosphonium, trialkylbenzylammonium, with one to four independent C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>-alkyl chains; 1,3-dialkylimidazolium, 1,2,3-trialkylimidazolium, N-alkylpyridinium, N,N-dialkylpiperidinium, N,N-dialkylmorpholinium, N,N-dialkylpyrrolidinium with one or two independent C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>-alkyl chains; and mono-, di-, tri-, tetra-, penta- or hexa-alkylguanidinium, with one to six independent C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>-alkyl chains, which may be substituted with one or more hydroxy- or alkoxy-groups, or 2-Hydroxyethyltrimethylammonium (Choline), 2-Acetoxyethyl-trimethylammonium (Acetylcholine) or Guanidinium (protonated Guanidine, CAS 113-00-8).

**[0073]** [B]<sup>a-</sup> may be: fluoride; chloride; bromide; iodide; thiocyanate; dicyanamide; chlorate; perchlorate; hexafluorophosphate; hexafluoroarsenate; hexafluoroantimonate; trifluoroarsenate; nitrite; nitrate; sulfate; hydrogen sulfate; carbonate; hydrogen carbonate; alkylcarbonate; arylcarbonate; phosphate; hydrogen phosphate; dihydrogen phosphate; phosphonate HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; hydrogen phosphonate H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>; sulfamate H<sub>2</sub>N—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; deprotonated acesulfame (6-methyl-2,2-dioxo-oxathiazin-4-olate), deprotonated saccharine (1,1-Di-oxo-3-one-1,2-benzothiazolate), cyclamate (deprotonated cyclohexanesulfamic acid),

**[0074]** tetra-substituted borate of the generic form (Va) [BR'R'R']<sup>-</sup>, wherein R' to R' may be, independently of each other, fluorine or an organic, inorganic, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen;

**[0075]** organic sulfonate of the generic form (Vb) [R<sup>m</sup>—SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, wherein R<sup>m</sup> may be, one or more organic, saturated,

unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen;

**[0076]** organic sulfate of the generic form (Vc) [R<sup>m</sup>—OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, wherein R<sup>m</sup> may be one organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen;

**[0077]** carboxylate of the generic form (Vd) [R<sup>n</sup>—COO]<sup>-</sup>, wherein R<sup>n</sup> may be one organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon or hydrogen and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen;

**[0078]** (fluoroalkyl)fluorophosphate of the generic form (Ve) [PF<sub>x</sub>(C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>)<sub>6-x</sub>]<sup>-</sup>, wherein 1 ≤ x ≤ 6, 1 ≤ y ≤ 8 and 0 ≤ z ≤ 2y+1; or

**[0079]** imide of the generic form (Vf) [R<sup>o</sup>—SO<sub>2</sub>—N—SO<sub>2</sub>—R<sup>p</sup>]<sup>-</sup>, (Vg) [R<sup>r</sup>—SO<sub>2</sub>—N—CO—R<sup>s</sup>]<sup>-</sup> or (Vh) [R<sup>t</sup>—CO—N—CO—R<sup>u</sup>]<sup>-</sup>, wherein R<sup>o</sup> to R<sup>u</sup> may be, independently of each other, an organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon or hydrogen and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen.

**[0080]** Organic phosphate of the generic form (Vi) [R<sup>m</sup>—OPO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> or (Vj) [R<sup>m</sup>—OPO<sub>2</sub>—OR<sup>n</sup>]<sup>-</sup> wherein R<sup>m</sup> may be an organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen, and wherein R<sup>n</sup> may be hydrogen or an organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon or hydrogen and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen.

**[0081]** Organic phosphonate of the generic form (Vk) [R<sup>m</sup>—PO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> or (Vl) [R<sup>m</sup>—PO<sub>3</sub>—R<sup>n</sup>]<sup>-</sup> wherein R<sup>m</sup> may be an organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen, and wherein R<sup>n</sup> may be hydrogen or an organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moiety comprising carbon or hydrogen and having one to thirty (30) carbon atoms, which may comprise one or more heteroatoms and/or which may be substituted by one or more functional groups or halogen.

**[0082]** The charge “a-” of the anion [B]<sup>a-</sup> may be “1-”, “2-” or “3-”. Examples of anions having a double negative charge may be sulfate, hydrogen phosphate and carbonate while an example for anions having a triple negative charge may be phosphate.

**[0083]** The moieties R' to R' in the tetra-substituted borate (Va), the moiety R<sup>m</sup> of the organic sulfonate (Vb) and the



organic sulfate (Vc), the moiety R" of the carboxylate (Vd), the moieties R<sup>o</sup> to R" of the imides (Vf), (Vg) and (Vh), the moieties R<sup>m</sup> and R<sup>n</sup> of the phosphates (Vi) and (Vj), the moieties R<sup>m</sup> and R<sup>n</sup> of the phosphonates (Vk) and (Vl) may be, independently of each other, organic, saturated, unsaturated, acyclic, cyclic, aliphatic, aromatic or araliphatic moieties comprising carbon and having one to thirty (30) carbon atoms: C<sub>1</sub>- to C<sub>30</sub>-alkyl and the respective aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, —O—, —CO—, —CO—O— or —CO—N substituted components, for example, methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, icosyl, henicoyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl, pentacosyl, hexacosyl, heptacosyl, octacosyl, nonacosyl, triacontyl, phenylmethyl (benzyl), diphenylmethyl, triphenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl, methoxy, ethoxy, formyl, acetyl or C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)+(1-b)</sub>H<sub>2a+b</sub> wherein n≤30, 0≤a≤n and b=0 or 1 (e.g., CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C<sub>(n-2)</sub>F<sub>2(n-2)+1</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>), C<sub>3</sub>- to C<sub>12</sub>-cycloalkyl and the respective aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, —O—, —CO— or —CO—O—substituted components (e.g. cyclopentyl, 2-methyl-1-cyclopentyl, 3-methyl-1-cyclopentyl, cyclohexyl, 2-methyl-1-cyclohexyl, 3-methyl-1-cyclohexyl, 4-methyl-1-cyclohexyl or C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> wherein n≤30, 0≤a≤n and b=0 or 1);

**[0084]** C<sub>2</sub>- to C<sub>30</sub>-alkenyl and the respective aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxyl-, amino-, carboxy-, formyl-, —O—, —CO— or —CO—O— substituted components (e.g. 2-propenyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl or C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> wherein n≤30, 0≤a≤n and b=0 or 1);

**[0085]** C<sub>3</sub>- to C<sub>12</sub>-cycloalkenyl and the respective aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, —O—, —CO— or —CO—O— substituted components (e.g. 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 2,5-cyclohexadienyl or C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-3(1-b)</sub>H<sub>2a-3b</sub> wherein n≤30, 0≤a≤n and b=0 or 1); and

**[0086]** aryl or heteroaryl having two to thirty (30) carbon atoms and the respective alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, —O—, —CO— or —CO—O— substituted components (e.g. phenyl, 2-methyl-phenyl (2-tolyl), 3-methyl-phenyl (3-tolyl), 4-methyl-phenyl, 2-ethyl-phenyl, 3-ethyl-phenyl, 4-ethyl-phenyl, 2,3-dimethyl-phenyl, 2,4-dimethyl-phenyl, 2,5-dimethyl-phenyl, 2,6-dimethyl-phenyl, 3,4-dimethyl-phenyl, 3,5-dimethyl-phenyl, 4-phenyl-phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 1-pyrrolyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 2-pyridinyl, 3-pyridinyl, 4-pyridinyl or C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> wherein 0≤a≤5).

**[0087]** In the case that the anion [B]<sup>a-</sup> is a tetra-substituted borate (Va) [BR<sup>i</sup>R<sup>j</sup>R<sup>k</sup>R<sup>l</sup>]<sup>-</sup>, all four moieties R<sup>i</sup> to R<sup>l</sup> may be identical and include fluoro, such as trifluoromethyl, pentafluoroethylphenyl, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl. Tetra-

substituted borate (Va) may be tetrafluoroborate, tetraphenylborate and tetra[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate.

**[0088]** In case that the anion [B]<sup>a-</sup> is an organic sulfonate (Vb) [R<sup>m</sup>—SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> or sulfate (Vc) [R<sup>m</sup>—OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> the moiety R<sup>m</sup> may be unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polyhydroxy-alkyl, trifluoromethyl, pentafluoroethyl, p-tolyl, phenyl, aminophenyl, naphthyl, aminonaphthyl or C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>. Organic sulfonates (Vb) may be trifluoromethanesulfonate (triflate), methanesulfonate, nonadecafluorononansulfonate (nonaflate) and p-toluolsulfonate; while organic sulfates (Vc) may be methylsulfate, ethylsulfate, n-propylsulfate, i-propylsulfate, butylsulfate, pentylsulfate, hexylsulfate, heptylsulfate, octylsulfate, nonylsulfate and decylsulfate as well as long-chain ("fatty") n-alkylsulfate; benzylsulfate, and alkylarylsulfate.

**[0089]** In case that the anion [B]<sup>a-</sup> is a carboxylate (Vd) [R<sup>n</sup>—COO]<sup>-</sup>, the moiety R<sup>n</sup> may be hydrogen, methyl, trifluoromethyl, pentafluoroethyl, phenyl, carboxy-phenyl (protonated or deprotonated), hydroxyphenyl-methyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl, fluoromethyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polyhydroxy-alkyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-alkyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-hydroxyalkyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-dihydroxy-alkyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-trihydroxy-alkyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-polyhydroxy-alkyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkenyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polyhydroxy-alkenyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-alkenyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-hydroxy-alkenyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-dihydroxy-alkenyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-trihydroxy-alkenyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups), unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polycarboxy-polyhydroxy-alkenyl (with fully deprotonated, partially deprotonated or fully protonated carboxy groups). R<sup>n</sup> may be methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl,

decyl, undecyl or dodecyl). Carboxylate (Vd) may be trichloroacetate, dichloroacetate, chloroacetate, trifluoroacetate, difluoroacetate, fluoroacetate, methoxyacetate, cyanacetate, glykolate, benzoate, pyruvate, malonate, pivalate and the deprotonated or partially deprotonated form of the following monovalent or polyvalent acids: formic acid; acetic acid; propionic acid; butyric acid; valeric acid; caproic acid; enanthic acid; caprylic acid; capric acid; lauric acid; myristic acid; palmitic acid; stearic acid; arachidic acid; O-acetylsalicylic acid; sorbic acid; pivalic acid; fatty acids; amino acids (e.g. isoleucine, alanine, leucine, asparagine, lysine, aspartic acid, methionine, cysteine, phenylalanine, glutamic acid, threonine, glutamine, tryptophan, glycine, valine, proline, serine, tyrosine, arginine, histidine, ornithine, taurine, sulfamic acid); sugar acids (linear or cyclic form) (e.g. aldonic acids, (HOOC—(CHOH)<sub>n</sub>—CH<sub>2</sub>OH, n=1 to 4); ulosonic acids; uronic acids; aldaric acids (HOOC—(CHOH)<sub>n</sub>—COON, n=1 to 4); gluconic acid; glucuronic acid; mannonic acid; mannuronic acid; galactonic acid; galacturonic acid; ascorbic acid; glyceric acid; xylonic acid; neuraminic acid; iduronic acid; dicarboxylic acids (e.g. oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaric acid, traumatic acid, muconic acid); tricarboxylic acids (e.g. citric acid, isocitric acid, aconitic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, trimelic acid); hydroxy-carboxylic acids (e.g. glycolic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, tartaric acid, mandelic acid, 2-hydroxybutyric acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 3-hydroxypropionic acid, 3-hydroxyisovaleric acid, salicylic acid); and polycarboxylic acids.

**[0090]** In case that the anion [B]<sup>z-</sup> is a (fluoroalkyl)fluorophosphate (Ve) [PF<sub>x</sub>(C<sub>1-12</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>)<sub>6-x</sub>]<sup>-</sup>, z may be 0. The (Fluoroalkyl)fluorophosphates (Ve) may be (Ve) wherein z=0, x=3 and 1≤y≤4, such as [PF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and [PF<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

**[0091]** In case that the anion [B]<sup>z-</sup> is an imide (Vf) [R<sup>o</sup>—SO<sub>2</sub>—N—SO<sub>2</sub>—R<sup>p</sup>]<sup>-</sup>, (Vg) [R<sup>o</sup>—SO<sub>2</sub>—N—CO—R<sup>q</sup>]<sup>-</sup> or (Vh) (R<sup>o</sup>—CO—N—CO—R<sup>q</sup>) the moieties R<sup>o</sup> to R<sup>q</sup> may be, independently of each other, preferably hydrogen, trifluoromethyl, pentafluoroethyl, phenyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl, fluoromethyl or unbranched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl (e.g. methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl or dodecyl). Imides (Vf), (Vg) and (Vh) may be [F<sub>3</sub>C—SO<sub>2</sub>—N—SO<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [F<sub>3</sub>C—SO<sub>2</sub>—N—CO—CF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [F<sub>3</sub>C—CO—N—CO—CF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and those wherein the moieties R<sup>o</sup> to R<sup>q</sup> may be, independently of each other, hydrogen, methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl or fluoromethyl.

**[0092]** In case that the anion [B]<sup>z-</sup> is a phosphate (Vi) [R<sup>m</sup>—OPO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> or (Vj) [R<sup>m</sup>—OPO<sub>3</sub>R<sup>n</sup>]<sup>-</sup> the moieties R<sup>m</sup> and/or R<sup>n</sup> may be independently from each other preferably

hydrogen, trifluoromethyl, pentafluoroethyl, phenyl, hydroxy-phenyl-methyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl, fluoromethyl or unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polyhydroxy-alkyl (e.g. methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1,2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl or dodecyl). Phosphates (Vi) or (Vj) may be C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> n-alkylphosphates and C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> di-n-alkylphosphates, e.g. dimethylphosphate, diethylphosphate, dibutylphosphate.

**[0093]** In case that the anion [B]<sup>z-</sup> is a phosphonate (Vk) [R<sup>m</sup>—PO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> or (Vl) [R<sup>m</sup>—PO<sub>3</sub>R<sup>n</sup>]<sup>-</sup> the moieties R<sup>m</sup> and/or R<sup>n</sup> may be independently from each other preferably hydrogen, trifluoromethyl, pentafluoroethyl, phenyl, hydroxy-phenyl-methyl, trichloromethyl, dichloromethyl, chloromethyl, trifluoromethyl, difluoromethyl, fluoromethyl or unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl, unbranched or branched C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-mono-, di-, tri- or polyhydroxy-alkyl (e.g. methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl (isobutyl), 2-methyl-2-propyl (tert-butyl), 1-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methyl-1-butyl, 3-methyl-1-butyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethyl-1-propyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 2-methyl-1-pentyl, 3-methyl-1-pentyl, 4-methyl-1-pentyl, 2-methyl-2-pentyl, 3-methyl-2-pentyl, 4-methyl-2-pentyl, 2-methyl-3-pentyl, 3-methyl-3-pentyl, 2,2-dimethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-1-butyl, 3,3-dimethyl-1-butyl, 2-ethyl-1-butyl, 2,3-dimethyl-2-butyl, 3,3-dimethyl-2-butyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl or dodecyl). Phosphonates (Vk) or (Vl) may be C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> n-alkylphosphonates and C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> di-n-alkyl phosphonates, e.g. dimethyl phosphonate (diethyl phosphonate, dibutyl phosphonate).

**[0094]** The following cations and anions may be combined with each other to form the ionic liquids as components for the desiccant liquid:

**[0095]** Cations

**[0096]** Tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrabutylammonium, tetrahexylammonium, tetraoctylammonium, trimethylammonium, triethylammonium, tributylammonium, triethylmethylammonium, tributylmethylammonium, trihexylmethylammonium, trioctylmethylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)methylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)ethylammonium, bis-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-propyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium, 1,3-dibutylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium,

1-(3-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-allyl-3-methylimidazolium, 1-allyl-2,3-dimethylimidazolium, N,N-dimethylmorpholinium, N,N-diethylmorpholinium, N,N-dibutylmorpholinium, N-ethyl-N-methylmorpholinium, N-butyl-N-methylmorpholinium, N,N-dimethylpiperidinium, N,N-diethylpiperidinium, N,N-dibutylpiperidinium, N-ethyl-N-methylpiperidinium, N-butyl-N-methylpiperidinium, N,N-dimethylpyrrolidinium, N,N-diethylpyrrolidinium, N,N-dibutylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, N-butyl-N-methylpyrrolidinium, 2-Hydroxyethyltrimethylammonium (choline), 2-acetoxyethyltrimethylammonium (acetylcholine), guanidinium (protonated guanidine, CAS 113-00-8), tetramethylguanidinium, pentamethylguanidinium, hexamethylguanidinium, triethylmethylphosphonium, tripropylmethylphosphonium, tributylmethylphosphonium, tetraethylphosphonium, tetrapropylphosphonium, tetrabutylphosphonium, tetramethylphosphonium.

#### [0097] Anions

[0098] Acetate, fluoride, chloride, thiocyanate, dicyanamide, chlorate, perchlorate, nitrite, nitrate, sulfate, hydrogen-sulfate, carbonate, hydrogencarbonate, methylcarbonate, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate, phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$ , hydrogenphosphonate  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , sulfamate  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^-$ , deprotonated acesulfame (6-methyl-2,2-dioxo-oxathiazin-4-olate), deprotonated saccharine (1,1-Dioxo-3-one-1,2-benzothiazolate), cyclamate (deprotonated cyclohexanesulfamic acid), tetrafluoroborate, trifluoromethanesulfonate (triflate), methanesulfonate, nonadecafluoro-nonansulfonate (nonaflate) and p-toluolsulfonate, methylsulfate, ethylsulfate, n-propylsulfate, i-propylsulfate, butylsulfate, pentylsulfate, hexylsulfate, heptylsulfate, octylsulfate, nonylsulfate, decylsulfate, long-chain ("fatty") n-alkylsulfate, benzylsulfate, trichloroacetate, dichloroacetate, chloroacetate, trifluoroacetate, difluoroacetate, fluoroacetate, methoxyacetate, cyanacetate, glykolate, benzoate, pyruvate, malonate, pivalate, the deprotonated or partially deprotonated form of the following monovalent or polyvalent acids: formic acid; acetic acid; propionic acid; butyric acid; valeric acid; caproic acid; enanthic acid; caprylic acid; capric acid; lauric acid; myristic acid; palmitic acid; stearic acid; arachidic acid; O-acetylsalicylic acid; sorbic acid; pivalic acid; fatty acids; amino acids (e.g. isoleucine, alanine, leucine, asparagine, lysine, aspartic acid, methionine, cysteine, phenylalanine, glutamic acid, threonine, glutamine, tryptophan, glycine, valine, proline, serine, tyrosine, arginine, histidine, ornithine, taurine, sulfamic acid); linear or cyclic sugar acids (e.g. aldonic acids,  $(\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}, n=1 \text{ to } 4)$ , ulosonic acids, uronic acids, aldaric acids  $(\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n-\text{COOH}, n=1 \text{ to } 4)$ , gluconic acid, glucuronic acid, mannonic acid, mannuronic acid, galactonic acid, galacturonic acid, ascorbic acid, glyceric acid, xylonic acid, neuraminic acid, iduronic acid); dicarboxylic acids (e.g. oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaconic acid, traumatic acid, muconic acid); tricarboxylic acids (e.g. citric acid, isocitric acid, aconitic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, trimesic acid);

Hydroxy-carboxylic acids (e.g. glycolic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, tartaric acid, mandelic acid, 2-hydroxybutyric acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 3-hydroxypropionic acid, 3-hydroxyisovaleric acid, salicylic acid); polycarboxylic acids;  $\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ , dimethylphosphate, diethylphosphate, dibutylphosphate, dimethyl phosphonate, diethyl phosphonate, dibutyl phosphonate.

[0099] From the above cations and anions those that are of natural origin or close derivatives of natural ions are attractive in terms of toxicity, environment, corrosiveness, and waste treatment, especially, but not limited to, when combined with each other.

[0100] The hygroscopicity or sorption characteristics of ionic liquids may be driven mainly by the anion. Where more electronegative heteroatoms, like O, N, P, S, F, and Cl, are part of the anion, the smaller the anion is, the more the coordinating the anion is, the higher the charge density the anion has, the higher the charge number the anion has, the more the anion forms hydrogen bonds and Van der Waals interactions; the more likely the ionic liquid will attract  $\text{H}_2\text{O}$  vapor and other multipoles. The cation may be affected by introducing hydroxy and ether functions to the alkyl groups.

[0101] In the method using an ionic liquid as a desiccant, the vapor may be one out of the group consisting of:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCN,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CS}_2$ , COS,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , NOCl,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , RCOR', RCOH, RCOOH,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , RCOOR', ROH, ROR (including cyclic ethers like tetrahydrofuran), RSH, RSR (including cyclic thioethers like tetrahydrothiophene), ROCl, ROBr,  $\text{RONH}_2$ ,  $\text{RONHR}'$ ,  $\text{RONR}'\text{R}''$ ,  $\text{RSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{RSO}_2\text{Br}$ , RCON, RCN, HF, HCl, HBr, HI,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHR}'\text{R}''$ ,  $\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2\text{R}$ ,  $\text{PHR}'\text{R}''$ ,  $\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{ClCN}$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{POCl}_2$ ,  $\text{PSCl}_2$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  and ethylene oxide. In general, any vapor having a multi-pole moment and that may be classified as a harmful substance, irritant, or toxic substance (e.g. strong acids and strong bases), may be sorbed using a method according to embodiments. In particular, the sorption process may be used to remove these gases or vapors from the group consisting of compressed air, inhaled air, exhaled air, and ambient air.

[0102] At least one of R, R', R'' and/or R''' is a moiety out of the group consisting of:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl and heteroaryl. R, R', R'' and/or R''' may denote a moiety or radical, which may be partially and/or independently substituted. For clarity reasons it should be mentioned that in this application the term  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkyl or similar terms is an abbreviatory notation for  $\text{C}_1$ -alkyl,  $\text{C}_2$ -alkyl, . . . , up to  $\text{C}_8$ -alkyl or similar terms.

[0103] According to embodiments, the anion comprises at least one polar group. The polar group may be formed by an acetate, a sulfonate, a sulfate, a carbonate, and/or a malonate compound. Furthermore, it should be noted that the anion may be polar. The anion may be formed by a small ion having a high charge density or by an ion, carrying a functional group with a heteroatom with a high charge density (e.g. O, N, or F).

**[0104]** The cation may be a quaternary or protonated cation chosen from the group consisting of ammonium, phosphonium, sulfonium, piperidinium, pyrrolidinium and morpholinium,

**[0105]** The cation may be one chosen from the group consisting of trialkylmethylammonium, tetramethylammonium, triethylmethylammonium, tributylmethylammonium, trioctylmethylammonium, trialkylammonium, trimethylammonium, triethylammonium, tributylammonium, and trioctylammonium. The trialkylmethylammonium may be a  $C_1$ - $C_{10}$ -trialkylmethylammonium.

**[0106]** The cation may be one chosen from the group consisting of tetramethylammonium, triethylmethylammonium, tributylmethylammonium, and trioctylmethylammonium.

**[0107]** The anion may be written in the form  $[RCO_2^-]$ , wherein  $[RCO_2^-]$  is one out of the group consisting of carboxylate, formate, acetate, propionate, butyrate, benzoate, and salicylate.

**[0108]** The anion can be written in the form  $[RCO_2^-]$ , wherein  $[RCO_2^-]$  is a carboxylate and wherein R is a radical out of the group consisting of  $C_1$ - $C_{30}$ -alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -alkinyl, aryl and heteroaryl. The moiety or radical R may comprise or include one or more halogen radicals.

**[0109]** The anion can be written in the form  $[RCO_2^-]$ , wherein  $[RCO_2^-]$  is a carboxylate wherein R represents one to three radicals out of the group consisting of  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, aryl, heteroaryl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl, halogen, cyanide,  $OR^c$ ,  $SR^c$ ,  $NR^cR^d$ ,  $COR^c$ ,  $COOR^c$ ,  $CO-NR^cR^d$ , wherein  $R^c$  and/or  $R^d$  is one of the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -halogenalkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl, and benzyl.

**[0110]** A method using an ionic liquid to sorb vapors having an electric multi-pole moment is provided. The vapor may be  $CO_2$  or  $H_2O$ , while the ionic liquid may be an organic salt having a melting temperature of below  $200^\circ C.$ , preferably below  $100^\circ C.$ , such as organic salts that may be quaternary salts having a generic formula of:  $[A]^+)_a[B]^{a-}$ . The described method may be useful for processes in which  $CO_2$  or  $H_2O$  are to be removed as pure substance or a gas or vapor mixture independent of whether  $CO_2$  or  $H_2O$  is a main or secondary component or a working medium. Applications may include using an ionic liquid as a desiccant in a dehumidifier or air conditioning unit based on ionic liquid/ $H_2O$  or ionic liquid/ $CO_2$  as working media, or removing  $CO_2$  or  $H_2O$  out of, for example, ambient air.

**[0111]** In general, every vapor having a multi-pole moment and which may be classified as an harmful substance, irritant, or toxic substance (e.g. strong acids and strong bases), may be sorbed by using a method according to embodiments. In particular, the sorption process may be used to remove these gases or vapor from air that is inhaled or exhaled (e.g. for purifying breathable air), or ambient air.

**[0112]** An ionic liquid-desiccant may be used in an air conditioner comprising an absorber and a regenerator. In the ionic liquid-desiccant air conditioner, process air is fed into the absorber through return air duct and leaves the absorber through a supply air duct after desiccation. The ionic liquid desiccant may be discharged by the absorber and may pass through a heat exchanger where it may be preheated by a hot ionic liquid desiccant that is discharged by the regenerator. The hot ionic liquid desiccant is generally contained within a heat exchanger, such as a finned tube coil, microchannel plate, or the like, so that any water vapor in the ionic liquid

desiccant is not adsorbed by the hot ionic liquid desiccant. The preheated ionic liquid desiccant may be regenerated in the regenerator (e.g., a boiler) with regenerated ionic liquid desiccant being sent to a desiccant pump of the absorber, such as through an interchanger. Liquid water or water vapor may be discharged or recycled through an outlet duct.

**[0113]** The absorber may be a counterflow absorber. In this instance, an ionic liquid desiccant flow and optional cooling air are passed downward while the gas stream is passed upward. The ionic liquid desiccant flow is optionally collected in a desiccant reservoir for subsequent return to the regenerator, such as through an interchanger.

**[0114]** The absorber may be a crossflow absorber. In this instance, an ionic liquid desiccant flow, and optional cooling air are passed downward while the gas stream is passed horizontally. The ionic liquid desiccant flow is optionally collected in a desiccant reservoir for subsequent return to the regenerator, such as through an interchanger.

**[0115]** Either the counterflow or crossflow absorbers may further comprise a cooling water flow or a water blend flow (hereinafter referred to as cooling water flow) to cool the air being treated and remove the heat of sorption that is released when the sorbent is adsorbed. This cooling water flow is generally contained within a heat exchanger, such as a finned tube coil, microchannel plate, or the like, so that the cooling water flow is not adsorbed by the desiccant.

**[0116]** To increase the amount and duration of contact between the process gas and the ionic liquid desiccant, the absorber may comprise one or more of a variety of extended surfaces. In general, the contact between the ionic liquid desiccant and the gas stream to be dehumidified is characterized by an extension of the surface area of the ionic liquid desiccant. This may be accomplished by contacting the ionic liquid desiccant with an extended surface, which may or may not be cooled, that provides enhanced vapor transfer and heat transfer mechanisms. Such extended surfaces are characterized by high surface area to volume ratio, and in the case of ionic liquid desiccants, an ability to flow the ionic liquid desiccant over the extended surface enables, and may enhance, the heat and mass transfer by increasing the amount and duration of contact between the ionic liquid desiccant and the gas stream. Such extended surfaces are known and examples include various ones from atomization (least preferential and not requiring a structured surface), cross-corrugate media, random pack medium, structured pack medium, wicking blades, and others not specified herein. Because the ionic liquid desiccant may be selected to be non-corrosive, especially when compared to traditional liquid desiccants  $LiCl$  and  $CaCl_2$ , the extended surfaces may be constructed of common materials such as aluminum, copper, ferrous materials, and alloys thereof as well as polymeric, cellulosic materials, and organic or inorganic fibrous materials.

**[0117]** The extended surfaces may be present in an isolated enclosure, or in an enclosure with heating or cooling elements, such as coils. In the case where the surfaces are present in a chamber with heating or cooling elements, because of the non-corrosive nature of the ionic liquid desiccant, the heating or cooling elements may be constructed of common heat transfer material, such as copper, aluminum, ferrous materials, and alloys thereof.

**[0118]** The surfaces may be treated to reduce the surface tension to provide even flow of the ionic liquid desiccant. Such surface treatments may include flocking materials,

scrims, chemical and physical surface etching, or plasma or corona field treatments, to name a few.

**[0119]** The ionic liquid desiccant may be flowed over the surfaces and brought in contact with the gas stream. The interaction of the dried or partially dried ionic liquid desiccant with the gas stream containing moisture causes the moisture to change from its gaseous phase in the gas stream to its liquid phase in the ionic liquid desiccant stream, in part because the dried ionic liquid desiccant stream will have a lower vapor pressure than the moist gas stream. The flow rate of the ionic liquid desiccant is from about 0.1 gpm/1000 scfm to about 10 gpm/1000 scfm, such as from about 0.5 gpm/1000 scfm to about 5 gpm/1000 scfm, from about 0.5 gpm/1000 scfm to about 2 gpm/1000 scfm, or from about 6 gpm/1000 scfm to about 8 gpm/1000 scfm.

**[0120]** The temperature of the gas stream during the absorption may be about ambient temperature, such as 25° C. The temperature of the ionic liquid desiccant during the absorption may be from about 50° C. to about 90° C. or about 100° C. to about 175° C., about 50° C. to 80° C., or about 120° C. to 175° C. The relative humidity of the gas stream during the absorption may be from about 20% to about 100%, such as from about 30% to about 90%, about 40% to about 80%, about 50% to about 70%, or about 60%. The relative humidity of the treated gas stream after absorption may be from about 1% to about 50%, such as from about 5% to about 45%, from about 10% to about 40%, from about 15% to about 35%, from about 20% to about 30%, or about 25%. Typically the relative humidity of the treated gas stream after absorption is below 40%.

**[0121]** By heating the ionic liquid desiccant before it is flowed over, for example, the extended surfaces, the water content in the ionic liquid desiccant before absorption may be from about 1 to about 60% water or sorbate per mass of ionic liquid, such as from about 10 to about 50% water or sorbate per mass of ionic liquid. This allows the ionic liquid desiccant to absorb more water vapor from the gas stream per unit volume of the ionic liquid desiccant, thus making it possible to reduce the amount and/or flow rate of the ionic liquid desiccant that is flowed over the surfaces. The flow rate of the ionic liquid desiccant during absorption may be from about 0.1 gpm/1000 scfm to about 10 gpm/1000 scfm, such as from about 0.5 gpm/1000 scfm to about 5 gpm/1000 scfm, from about 0.5 gpm/1000 scfm to about 2 gpm/1000 scfm, when passed over cooled surfaces. The flow rate of the ionic liquid desiccant during absorption may be from about 6 gpm/1000 scfm to about 8 gpm/1000 scfm, such as from about 6.5 gpm/1000 scfm to about 7.5 gpm/1000 scfm, from about 6.75 gpm/1000 scfm to about 7.25 gpm/1000 scfm, or about 7.0 gpm/1000 scfm when not passed over cooled surfaces.

**[0122]** After the ionic liquid desiccant flows across the surfaces, the ionic liquid desiccant exits the device with a higher concentration of water and higher vapor pressure. All or a portion of this less concentrated ionic liquid desiccant is then transported to a separate area where the desiccant is desorbed. The desorption may be accomplished by a variety of means ranging from direct water boil off to heating of the ionic liquid desiccant and passing air over the heated surface of the ionic liquid desiccant to evaporate water to the passing air. The later process may also be aided by the extended surface mechanisms discussed above.

**[0123]** FIG. 1A shows a rudimentary version of a traditional desiccant dehumidifier. The gas stream to be dehumidified **100** is passed vertically through a packed fill bed **101**. The

concentrated liquid desiccant **102** is flowed countercurrent to the air over the gas stream. As the gas stream makes contact with the desiccant it gives up its sorbate to the desiccant and leaves the bed with a lower sorbent concentration. The gas leaves with a higher temperature as heat of condensation has been released during the adsorption process. The now more dilute sorbent, or a portion of the more dilute sorbent, is then transported by a pump **103** to a heater **104** where it is heated and brought in contact with a second air stream **105** to remove the sorbate, after which it is returned to the adsorption site via a pump **106** through an energy recovery heat exchanger **107**. The system may include recirculation paths **115** limiting the amount of adsorbant that transfers from the adsorption side to the desorption side based on sorbate loading. It should be noted that, alternately, a vacuum could be used to regenerate the sorbate, depending upon the sorbent or hot air may be used in lieu of heating the liquid directly.

**[0124]** The system can be further enhanced, as shown in FIG. 1B, with the addition of a cooling source **108** to cool the liquid desiccant before the adsorption cycle. The cooler liquid will mitigate the temperature rise from heat of condensation during adsorption, and enable higher sorbate removal rates.

**[0125]** Further enhancement, as shown in FIG. 1C, includes the use of a heat pump system in lieu of the heater and cooler. In this case compressor **109** recirculates a refrigerant through a refrigerant condenser **114** expansion valve **110** and evaporator **118**.

**[0126]** The most sophisticated devices involve flowing the desiccant over cooled surfaces. Lowenstein, in U.S. Pat. Nos. 5,351,497; 6,745,826; and 7,269,966 describes methods wherein the liquid desiccant is cooled as it passed through the air exchange surface.

**[0127]** FIG. 2 shows an exemplary apparatus for flowing an ionic liquid desiccant over cooled surfaces according to embodiments. A cooled absorber **201** may comprise a single distribution pad **202** in direct contact with the top edge **203** of the corresponding wicking fins **204**, and a plurality of distribution tubes **205** in fluid communication with a distribution manifold **206**. The distribution tubes **205** may each include a series of spray nozzles **207** disposed along a length thereof. The spray nozzles **207** may be adapted to spray streams of the liquid desiccant onto the top surface of the single distribution pad **202**. The sprayed liquid desiccant may permeate throughout the pad **202** eventually flowing onto the surface of the wicking fins **204**. The wicking fins **204** are, in this example, closely spaced to one another; the formation of droplets under the pad **202** can be substantially eliminated.

**[0128]** The ionic liquid desiccant flows around the outer surface of the top row of tubes **209**, and is cooled by contact with the tubes **209**. Drawn downward by gravity, the ionic liquid desiccant flows to the top of the wicking fins **204**. The ionic liquid desiccant spreads across the outer surface of the wicking fins **204** as a continuous flow without undesirably forming drips or droplets. A process air stream **208** that is to be cooled and dried is passed through the spaces between the fins **204** and around the tubes **209**. The process air stream **208** may be introduced horizontally, vertically or at an angle to the evaporator **201**. The process air stream **208** comes into contact with the ionic liquid desiccant. The ionic liquid desiccant absorbs the heat and water vapor from the process air stream **208**. The process air stream **208** leaving the cooled absorber **201** possesses a lower water content, while maintaining at least the same or lower temperature than entering the evaporator **201**.

[0129] When using the single distribution pad 202 and spray system for supplying the liquid desiccant, a partition 208 is mounted on top of the distribution pad 202 and enclosing the distribution tubes 205 and spray nozzles 207. The partition 208 isolates and prevents the liquid desiccant sprayed from the nozzles 207 from becoming entrained in the process air stream 208.

[0130] FIG. 3 describes a heat-based ionic-liquid desiccant cooling system according to this disclosure. In this arrangement, ambient air, or air to be cooled, 301 is passed over an ionic liquid desiccant absorption surface 300 the cooling for which is provide either via cooled surface (described in the prior example) or alternately by cooling of the liquid desiccant flow (not shown). The air leaves the absorption having less moisture and a temperature approaching the wet bulb of the air exhausting from the space. If the air is sufficiently dried, it can be further cooled by direct evaporative cooling via evaporative cooler 304 before delivery to the space. The primary source of the cooling capacity is generated by wet bulb cooling of the desorption surface via a fluid cooler 303 located in an exhaust, or secondary air stream. In this device, the liquid is cooled to close to the wet bulb temperature of the air, which is typically at or below 65° F., by circulating an evaporation-cooled water flow 307 on the secondary side of the exchanger. The more dilute ionic liquid desiccant is circulated over a heated extended surface media 306 (or is heated and flowed over a packing, not shown) where it releases sorbent, in this case water vapor, to the secondary, or another air stream. The fluids may be transported through the systems by pumps (for example 301, 302, and 305).

[0131] Due to the non-corrosive nature of the selected ionic liquid desiccants the cooled extended surfaces used in this invention need not be produced of exotic materials, or with exotic designs as shown in Lowenstein's patents. In embodiments the liquid desiccant is flowed over a traditional cooling coil made of traditional materials, i.e., copper or aluminum tubes with aluminum fins, however, other metals may also be selected.

[0132] FIG. 4 shows a more generic desiccant cooler for use in process air cooling, for example gas turbine inlet cooling. In this device, air is first cooled and dehumidified with a concentrated ionic liquid desiccant stream and a cooling water stream (preferably cooled via a cooling tower or fluid cooler) in a liquid desiccant absorption surface 300. The ionic liquid desiccant is regenerated remotely, preferably using a waste heat source, or in the example of a gas turbine, the waste heat in the turbine exhaust stream. Optionally, the cooled and dehumidified air can be further cooled by direct evaporative cooling (304).

[0133] Ionic liquid desiccants may also be used in dehumidification devices to remove water vapor from gas streams, such as air, in much the same way as described above. However, dehumidification devices are generally open systems and, thus, it is important that the desiccant used is not toxic. Various ones of the anions and cations for use in ionic liquid desiccants described herein are generally not toxic and, thus, are safe for use to treat gas sources that will be inhaled after treatment. However, even some of the liquid desiccants described herein that may be toxic may be useful in certain applications.

[0134] The following experimental results show the ability of ionic liquids to absorb CO<sub>2</sub>.

[0135] FIG. 5 schematically shows a fluid tank 500 used as a heat reservoir in order to provide a constant temperature

selectable in the range between 25° C. and 80° C. A vessel or vial 501 having a volume of about 20 ml is placed in the tank, wherein the vial is filled with CO<sub>2</sub> at a partial pressure of the environmental pressure (e.g. atmospheric pressure of about 1000 hPa). Additionally, a CO<sub>2</sub> sorbing fluid is injected 502 into the vial. The sorption of the CO<sub>2</sub> is determined by measuring the decrease of the pressure in the vial by a digital manometer 503 that is connected to a computer. The speed of the pressure decrease is an indicator of the reaction kinetics and the total decrease of the pressure is an indicator for the total CO<sub>2</sub> sorption. The tests were performed at two temperatures 25° C. and 80° C., wherein at the higher temperature a smaller amount of CO<sub>2</sub> may be desirable because this may be an indicator for an estimation of the ability of the fluid to release the CO<sub>2</sub>. For testing, several ionic liquids are injected and compared to a reference sample, wherein an aqueous solution (30%) of monoethanolamine (MEA) is used. In particular, the resulting parameter was the equilibrium concentration at constant reduced pressure (i.e. the pressure reached in the vial), and at the set temperature, wherein the result was calculated in mol<sub>gas</sub> per mol<sub>IL</sub>, wherein the index gas denotes CO<sub>2</sub> and the index IL denotes ionic liquid. The equilibrium concentrations were calculated by the following formula:

$$\frac{\text{pressure decrease [hPa]} \cdot 0.02145 [l]}{83.145 \text{ temp [K]}} \bigg/ \frac{\text{mass of CO}_2 \text{ [g]}}{\text{molar mass [g/mol]}}$$

wherein 0.02145 is the volume of the vial and 83.145 is the gas constant in the used units.

[0136] The following results were achieved:

name	solvent	conc. [%]	T [° C.]	pressure decrease [hPa]	time [min]	charging mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>IL</sub>
TBMP-acetate		100	25	332	4000	0.08
TBMP-acetate		100	80	342	3160	0.08
TEMA-acetate	H <sub>2</sub> O	70	25	495	2400-5000	0.1
TEMA-acetate	H <sub>2</sub> O	70	80	130	2400	0.03
TOMA-acetate		100	25	448	2500	0.19
TOMA-acetate		100	80	122	1000	0.05
MEA	H <sub>2</sub> O	30	25	679	250	0.12
MEA	H <sub>2</sub> O	30	80	440	130	0.08

wherein:

[0137] TBMP denotes tributyl methyl phosphonium,

[0138] TEMA denotes triethyl methyl ammonium,

[0139] TOMA denotes trioctyl methyl ammonium, and

[0140] MEA denotes monoethanolamine.

[0141] As can be seen, the acetate anion may be responsible for a high CO<sub>2</sub> sorption, while similar sorption amounts may be achievable by cations having different structures.

[0142] FIG. 6 schematically illustrates a test arrangement 600 for measuring equilibrium curves. In particular, FIG. 6 shows an equilibrium cell comprising three vessels 601, 602 and 603 each closed by a respective frit in order to ensure a good mass transfer between the gas (e.g. CO<sub>2</sub> and the sorbing fluid). The vessels are interconnected by flexible plastic tubes 604 and 605 having non-return valves. The vessels are placed in a heat reservoir 606 to ensure a constant temperature, which can be controlled by using an electric heating element 607. The heat reservoir is covered by a cover or lid 608 in order to ease the temperature control. A container or con-

denser 609 including silica gel is implemented downstream of the equilibrium cell wherein the silica gel is used to dry the generated gas, which is then analyzed. Additionally, an input amount or volume to the equilibrium cell is controlled or regulated by using a rotameter 610.

[0143] FIG. 7 illustrates equilibrium curves for monoethanolamine. In particular, FIG. 7 shows the partial pressure  $p_{CO_2}$  versus the  $CO_2$  loading for 60° C. and 80° C. for an aqueous solution (30%) of monoethanolamine. For each temperature a respective curve is approximated based on measurements, wherein a first curve 701 approximates the equilibrium curve for 80° C. while a second curve 702 approximates the equilibrium curve for 60° C. The values generated for MEA are comparable with the data published in literature, known to the expert.

[0144] FIG. 8 illustrates equilibrium curves for choline carbonate. In particular, FIG. 8 shows values for the partial pressure  $p_{CO_2}$  versus the  $CO_2$  loading for six different temperatures 40° C., 60° C., 80° C., 90° C., 100° C., and 110° C. for an aqueous solution (60%) of choline carbonate. Additionally, to the measured values fits for the different temperatures are shown in FIG. 8 as well. In particular, graph 801 shows the fit for 40° C., graph 802 shows the fit for 60° C., graph 803 shows the fit for 80° C., graph 804 shows the fit for 90° C., graph 805 shows the fit for 100° C., and graph 806 shows the fit for 110° C.

[0145] Furthermore, an experiment concerning the influence of water on the  $CO_2$  sorption was performed. TEMA acetate having a water amount of 10% was used as an ionic liquid. TEMA acetate was introduced for four days into a  $CO_2$  atmosphere having a pressure of 600 hPa at a temperature of 80° C. In one case the TEMA acetate included a surplus of water while in the other case no water was added. The water content of the sample including water increased from 10% to 35% while the sample without water increased only from 10% to 15%. After four days, acid was added to the two samples, which lead to a clear generation of foam or gas in the sample without water, while the reaction of the probe with water was less intense. Thus, the water may lead to a reduced  $CO_2$  sorption of the ionic liquid.

[0146] FIG. 9 is an isotherm showing a comparison of ionic liquid desiccants with a LiCl liquid desiccant. The percentages of ionic liquid desiccants and LiCl to percentages of water at various relative humidity are listed in the table below. IL-2 and IL-3 are Triethylmethylammonium acetate and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, respectively.

Test ID:	IL-2	IL-3	LiCl			
Dry temp, C.:	80	150				
Dry time, min:	60	60				
Test temp, C.:	50	50	26			
% RH	% H2O	% H2O	% H2O	% LiCl	% IL-2	% IL-3
20	35.3	30.3	165.251989	37.7	73.9	76.7
30	46.0	40.4	200.3003	33.3	68.5	71.2
40	57.4	51.3	235.57047	29.8	63.5	66.1
50	70.5	64.1	284.615385	26	58.7	60.9
60	87.1	81.3	331.034483	23.2	53.4	55.2
70	110	105	410.204082	19.6	47.6	48.8
80	150	147	509.756098	16.4	40.0	40.5
90	245	252	740.336134	11.9	29.0	28.4

As is shown in the above table, the percentage of water in the ionic liquid desiccants is lower than the percentage of water in the LiCl. The similarity in the shape of the isotherms of the ionic liquid desiccants and the LiCl liquid desiccant indicates that the ionic liquid desiccants will perform similarly to LiCl liquid desiccant in dynamic adsorption/desorption systems.

[0147] FIG. 10 shows the results of LiCl used in a commercial dehumidifier compared to the result using 1-ethyl-3-methylimidazolium-acetate as an ionic liquid desiccant in a commercial dehumidifier. As can be seen in FIG. 7, the measured  $\Delta X$  (change in absolute humidity gr/lb) value of the ionic liquid desiccant is nearly identical to the measured  $\Delta X$  value of LiCl. The similarity in the  $\Delta X$  value of ionic liquid desiccants and the  $\Delta X$  value of the known liquid desiccant LiCl shows that the ionic liquid desiccants perform nearly identically to the LiCl even though they are less toxic and corrosive.

[0148] FIG. 11 is an isotherm showing the equilibrium of  $CO_2$  adsorption versus temperature. The samples are first dried for 240 minutes in air at a low relative humidity at a temperature of 87° C., then equilibrated with 100%  $CO_2$  or 10%  $CO_2$ /90% air at low relative humidity and at various temperatures. The percentages of  $CO_2$  and relative humidity are listed in the table below. IL-4, IL-5, IL-6, and IL-7 are each 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate.

Test ID:	IL-4, 5	IL-4, 5	Test ID:	IL-6, 7	IL-6, 7
% $CO_2$ :	100	100	% $CO_2$ :	10	10
% Air:	0	0	% Air:	90	90
Temp, C.	% $CO_2$	% RH	Temp, C.	% $CO_2$	% RH
87.6	4.82	0.27	87.7	0.0	0.45
76.5	7.48	0.88	76.7	3.50	0.79
32.0	12.5	0.97	31.9	5.84	1.16
21.5	12.4	1.01	21.1	6.69	1.54

**[0149]** FIG. 12 is an isotherm showing the equilibrium of  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  absorption versus the percentage of  $\text{CO}_2$  in the air stream. The samples are first dried for 240 minutes in air at low relative humidity at a temperature of  $90^\circ\text{C}$ ., then the samples are cooled to  $21^\circ\text{C}$ . and equilibrated with low relative humidity in air (no  $\text{CO}_2$ ), then the samples are equilibrated in air at low relative humidity with 0.5%  $\text{CO}_2$  then 1%  $\text{CO}_2$ . The percentage of  $\text{H}_2\text{O}$  and relative humidity are shown in the table below. IL-11 is 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetate.

Test ID:	IL-11	IL-11	IL-11	IL-11	IL-11	IL-11
% $\text{CO}_2$ :	0	0	0.5	0.5	1	1
% Air:	100	100	99.5	99.5	99	99
Temp, $^\circ\text{C}$ :	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7
	% $\text{H}_2\text{O}$	% RH	% $\text{CO}_2$	% RH	% $\text{CO}_2$	% RH
	0.69	1.38	2.94	1.25	3.93	1.56

#### EXAMPLES

**[0150]** In the first two examples triethylmethylammonium (TOMA) acetylacetonate or -acetate is used to sorp a gas having an electric multipole moment.

##### Example 1

##### Sorption of Hydrogen Sulphide

**[0151]** The experiment was performed at room temperature and a vapor pressure equilibrium of 338 hPa. A beaded bottle is flushed with 120 ml of hydrogen sulphide by using two needles. One of the needles is connected to a manometer having a resolution of 1 hPa. Subsequently 1 ml of TOMA-acetate is injected into the bottle by using one of the needles, wherein the TOMA-acetate was preheated by a hairdryer in order to reduce the viscosity. After 30 minutes of stirring by using a magnetic stir bar a constant reduction of the pressure of 622 hPa was observed. This pressure reduction corresponds to a molar ratio of  $0.26 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mol}_{\text{IL}}$  at an equilibrium pressure of 338 hPa. For comparison, a 30% aqueous solution of monoethanolamine provides, under the same conditions, a pressure reduction of 651 hPa, which corresponds to a molar ratio of  $0.11 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mol}_{\text{L}}$  at an equilibrium pressure of 309 hPa.

##### Example 2

##### Sorption of Carbon Dioxide

**[0152]** The experiment was performed at room temperature and a vapor pressure equilibrium of 523 hPa. A beaded bottle is flushed with 120 ml of carbon dioxide by using two needles. One of the needles is connected to a manometer having a resolution of 1 hPa. Subsequently 1 ml of TOMA-acetylacetonate is injected into the bottle by using one of the needles, wherein the TOMA-acetylacetonate was preheated by a hair-dryer in order to reduce the viscosity. After 30 minutes of stirring by using a magnetic stir bar a constant reduction of the pressure of 437 hPa was observed. This pressure reduction corresponds to a molar ratio of  $0.18 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{IL}}$  at an equilibrium pressure of 523 hPa. For comparison, a 30% aqueous solution of monoethanolamine provides, under the

same conditions, a pressure reduction of 670 hPa, which corresponds to a molar ratio of  $0.12 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{L}}$  at an equilibrium pressure of 290 hPa.

##### Example 3

##### $\Delta m$ Water Uptake at $19^\circ\text{RH}$ and $79^\circ\text{RH}$

**[0153]** 19 Ionic Liquids and solid lithium chloride as reference has been exposed at  $20^\circ\text{C}$ . to a water vapour atmosphere over a saturated, aqueous solution of a.) lithium iodide ( $19^\circ\text{RH}$ ) and b.) ammonium chloride ( $79^\circ\text{RH}$ ), both solutions containing at least 10% solid material and known as so called constant humidity solutions. Each sample of 0.5 g of ionic liquid was weight into small petri dishes of 40 mm diameter and left under the constant humidity atmosphere until no change of mass could be detected, which took at least 3 to 4 weeks. The mass value for  $19^\circ\text{RH}$  was subtracted of the mass value at  $79^\circ\text{RH}$ , giving a number reflecting the mass uptake of the ionic liquid between this two working points for sorption (desiccation of wet air) and desorption (recycling of wet ionic liquid) of water vapour in percent of the starting weight ( $\Delta m$  %) and relative to the value for LiCl (%  $\Delta m$  LiCl). The results are indicated in the table below.

Substance	$\Delta m$ %	% $\Delta m$ LiCl
Lithiumchloride, anhydrous	145.6	100.0
1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetate	81.2	55.8
1-Ethyl-3-methylimidazolium-methansulfonate	67.3	46.2
1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat	16.6	11.4
1-Ethyl-3-methylimidazolium-pivalate	67.4	46.3
1-Ethyl-3-methylimidazolium-cyanacetate	68.7	47.2
1-Ethyl-3-methylimidazolium-methoxyacetate	87.8	60.3
1-Ethyl-3-methylimidazolium-glykolate	83.9	57.6
Bis-(N-Ethyl-N-methylmorpholinium)-sulfate	64.5	44.3
1-Ethyl-3-methylimidazolium-pyruvate	66.9	45.9
1-Ethyl-3-methylimidazolium-benzoate	52.0	35.7
Triethylmethylammonium-acetate	73.8	50.7
Bis-(Tetramethylammonium)-sulfate	80.9	55.6
Bis-(Choline)-sulfate	75.5	51.9
Tetramethylammonium-acetate	95.6	65.7
Tetramethylammonium-methoxyacetat	93.6	64.3
Bis-(1-Ethyl-3-methylimidazolium)-malonate	69.3	47.6
Bis-(Triethylmethylammonium)-hydrogenphosphate	86.5	59.4
Bis-(1-Ethyl-3-methylimidazolium)-sulfate	76.3	52.4
Bis-(1-Ethyl-3-methylimidazolium)-hydrogenphosphat	85.9	59.0

**[0154]** The term “Bis” denotes here and in all following listings the stoichiometry of two cations with charge +1 and one anion with charge -2. The results are calculated as water uptake in mass %, based on the mass difference between the IL saturated at  $19^\circ\text{RH}$  and saturated at  $79^\circ\text{RH}$ . Independently whether the starting material was solid or liquid, it took up water to equilibrium at  $19^\circ\text{RH}$  and liquefied in all cases. This mass at  $19^\circ\text{RH}$  was defined as the “starting” mass and it took up more water until equilibrium at  $79^\circ\text{RH}$  was reached. All Ionic liquids show smaller uptake than LiCl, but reach up to 65.7% of LiCl.

**[0155]** Finally, it should be noted that the above-mentioned embodiments illustrate rather than limit the invention, and that those skilled in the art will be capable of designing many alternative embodiments without departing from the scope of



the invention as defined by the appended claims. In the claims, any reference signs placed in parentheses shall not be construed as limiting the claims. The word “comprising” and “comprises,” and the like, does not exclude the presence of elements or steps other than those listed in any claim or the specification as a whole. The singular reference of an element does not exclude the plural reference of such elements and vice-versa. In a device claim enumerating several means, several of these means may be embodied by one and the same item of software or hardware. The mere fact that certain measures are recited in mutually different dependent claims does not indicate that a combination of these measures cannot be used to advantage.

What is claimed is:

1. A method for sorbing at least one vapor component comprising:

flowing an ionic liquid sorbant;

contacting the ionic liquid sorbant with a gas stream comprising the at least one vapor component; and

sorbing at least part of the at least one vapor component into the ionic liquid sorbant.

2. The method of claim 1, wherein the ionic liquid sorbant comprises an anion selected from the group consisting of acetate fluoride, chloride, thiocyanate, dicyanamide, chlorate, perchlorate, nitrite, nitrate, sulfate, hydrogensulfate, carbonate, hydrogencarbonate, methylcarbonate, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate, phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$ , hydrogenphosphonate  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , sulfamate  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^-$ , deprotonated acesulfame, deprotonated saccharine, cyclamate, tetrafluoro-borate, trifluoromethanesulfonate, methanesulfonate, nonadecafluoro-nonansulfonate and p-toluolsulfonate, methylsulfate, ethylsulfate, n-propylsulfate, i-propylsulfate, butylsulfate, pentylsulfate, hexylsulfate, heptylsulfate, octylsulfate, nonylsulfate, decylsulfate, long-chain n-alkylsulfate, benzylsulfate, trichloroacetate, dichloroacetate, chloroacetate, trifluoroacetate, difluoroacetate, fluoroacetate, methoxyacetate, cyanacetate, glykolate, benzoate, pyruvate, malonate, pivalate, the deprotonated or partially deprotonated form of the following monovalent or polyvalent acids: formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, enanthic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachidic acid, O-acetylsalicylic acid, sorbic acid, pivalic acid, fatty acids, isoleucine, alanine, leucine, asparagine, lysine, aspartic acid, methionine, cysteine, phenylalanine, glutamic acid, threonine, glutamine, tryptophan, glycine, valine, proline, serine, tyrosine, arginine, histidine, ornithine, taurine, sulfamic acid, aldonic acids, ulosonic acids, uronic acids, aldaric acids, gluconic acid, glucuronic acid, mannonic acid, mannuronic acid, galactonic acid, galacturonic acid, ascorbic acid, glyceric acid, xylonic acid, neuraminic acid, iduronic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaconic acid, traumatic acid, muconic acid, citric acid, isocitric acid, aconitic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, trimesic acid, glycolic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, tartaric acid, mandelic acid, 2-hydroxybutyric acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 3-hydroxypropionic acid, 3-hydroxyisovaleric acid, salicylic acid, polycarboxylic acids,  $\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ , dimethylphosphate, diethylphosphate, dibutylphosphate, dimethyl phosphonate, diethyl phosphonate, dibutyl phosphonate, and mixtures thereof.

3. The method of claim 2, wherein the ionic liquid sorbant comprises a cation selected from the group consisting of tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrabutylammonium, tetrahexylammonium, tetraoctylammonium, trimethylammonium, triethylammonium, tributylammonium, triethylmethylammonium, tributylmethylammonium, trihexylmethylammonium, trioctylmethylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)methylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)ethylammonium, bis-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-propyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium, 1,3-dibutylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-allyl-3-methylimidazolium, 1-allyl-2,3-dimethylimidazolium, N,N-dimethylmorpholinium, N,N-diethylmorpholinium, N,N-dibutylmorpholinium, N-ethyl-N-methylmorpholinium, N-butyl-N-methylmorpholinium, N,N-dimethylpiperidinium, N,N-diethylpiperidinium, N,N-dibutylpiperidinium, N-ethyl-N-methylpiperidinium, N-butyl-N-methylpiperidinium, N,N-dimethylpyrrolidinium, N,N-diethylpyrrolidinium, N,N-dibutylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, N-butyl-N-methylpyrrolidinium, 2-Hydroxyethyltrimethylammonium (choline), 2-acetoxyethyl-trimethylammonium (acetylcholine), guanidinium (protonated guanidine, CAS 113-00-8), tetramethylguanidinium, pentamethylguanidinium, hexamethylguanidinium triethylmethylphosphonium, tripropylmethylphosphonium, tributylmethylphosphonium, tetraethylphosphonium, tetrapropylphosphonium, tetrabutylphosphonium, tetramethylphosphonium, and mixtures thereof.

4. The method of claim 1, wherein the ionic liquid sorbant is flowed over at least one extended surface.

5. The method of claim 4, wherein the at least one extended surface comprises at least one selected from the group consisting of aluminum, copper, ferrous materials, alloys thereof, polymeric materials, cellulosic materials, and organic and inorganic fibrous materials.

6. The method of claim 1, wherein the at least one vapor component is water vapor and the gas stream is air.

7. The method of claim 1, wherein the at least one vapor component is  $\text{CO}_2$  and the gas stream is air.

8. The method of claim 1, further comprising:

regenerating the ionic liquid sorbant after it sorbs the at least one vapor component; and

flowing the regenerated ionic liquid sorbant to be contacted with the gas stream.

9. The method of claim 8, wherein the regenerating comprises boiling the ionic liquid sorbant, passing warm air over the ionic liquid sorbant, or flowing the ionic liquid sorbant over a heated extended surface while passing heated or unheated air through the extended surface.

10. The method of claim 8, wherein the regenerating comprises passing a second airstream of lower vapor pressure than the sorbed stream over the ionic liquid sorbant to remove a portion of the collected vapor.

11. The method of claim 1, wherein a relative humidity of the gas stream after the sorbing is from about 1% to about 50%.

12. The method of claim 1, wherein a flow rate of the ionic liquid sorbant is from about 0.1 gpm/1000 scfm to about 10 gpm/1000 scfm.

13. The method of claim 1, wherein a water content of the ionic liquid sorbant before it is flowed is from about 1% to about 60% water or sorbate per mass of ionic liquid.

14. The method of claim 1, wherein adsorbant materials are dissolved, dispersed, or gelled into the ionic liquid sorbant.

15. The method of claim 14, wherein the adsorbant materials are selected from the group consisting of silica gel, alumina, activated carbon, zeolite, molecular sieve, polysaccharides, polyalcohols, polymer sorbants, or solid adsorbents.

16. The method of claim 1, wherein at least one salt with inorganic cations and organic or inorganic anions is dissolved in the ionic liquid sorbant.

17. An apparatus for sorbing at least one vapor component comprising:

a pump that circulates an ionic liquid sorbant;

at least one surface that supports the circulated ionic liquid sorbant;

an inlet that inputs a gas stream comprising the at least one vapor component to the at least one surface supporting the circulated ionic liquid sorbant, whereby part of the at least one vapor component is sorbed by the ionic liquid sorbant; and

an outlet that outputs the gas stream after the sorption.

18. The apparatus according to claim 17, further comprising:

a collecting chamber that collects the ionic liquid sorbant; and

a regenerator that removes part of the at least one vapor component from the collected ionic liquid sorbant.

19. The apparatus of claim 17, further comprising heating or cooling elements.

20. The apparatus of claim 17, wherein the at least one surface comprises at least one selected from the group consisting of aluminum, copper, ferrous materials, alloys thereof, polymeric materials, cellulosic materials, and organic or inorganic fibrous materials.

21. The apparatus of claim 17, wherein the ionic liquid sorbant comprises an anion selected from the group consisting of acetate fluoride, chloride, thiocyanate, dicyanamide, chlorate, perchlorate, nitrite, nitrate, sulfate, hydrogensulfate, carbonate, hydrogencarbonate, methylcarbonate, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate, phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$ , hydrogenphosphonate  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , sulfamate  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^-$ , deprotonated acesulfame, deprotonated saccharine, cyclamate, tetrafluoro-borate, trifluoromethanesulfonate, methanesulfonate, nonadecafluoro-nonansulfonate and

p-toluolsulfonate, methylsulfate, ethylsulfate, n-propylsulfate, i-propylsulfate, butylsulfate, pentylsulfate, hexylsulfate, heptylsulfate, octylsulfate, nonylsulfate, decylsulfate, long-chain n-alkylsulfate, benzylsulfate, trichloroacetate, dichloroacetate, chloroacetate, trifluoroacetate, difluoroacetate, fluoroacetate, methoxyacetate, cyanacetate, glykolate, benzoate, pyruvate, malonate, pivalate, the deprotonated or partially deprotonated form of the following monovalent or polyvalent acids: formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, enanthic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachidic acid, O-acetylsalicylic acid, sorbic acid, pivalic acid, fatty acids, isoleucine, alanine, leucine, asparagine, lysine, aspartic acid, methionine, cysteine, phenylalanine, glutamic acid, threonine, glutamine, tryptophan, glycine, valine, proline, serine, tyrosine, arginine, histidine, ornithine, taurine, sulfamic acid, aldonic acids, ulosonic acids, uronic acids, aldaric acids, gluconic acid, glucuronic acid, mannonic acid, mannuronic acid, galactonic acid, galacturonic acid, ascorbic acid, glyceric acid, xylonic acid, neuraminic acid, iduronic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaconic acid, traumatic acid, muconic acid, citric acid, isocitric acid, aconitic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, trimesic acid, glycolic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, tartaric acid, mandelic acid, 2-hydroxybutyric acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 3-hydroxypropionic acid, 3-hydroxyisovaleric acid, salicylic acid, polycarboxylic acids,  $\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$ ,  $[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ ,  $[\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ , dimethylphosphate, diethylphosphate, dibutylphosphate, dimethyl phosphonate, diethyl phosphonate, dibutyl phosphonate, and mixtures thereof.

22. The apparatus of claim 21, wherein the ionic liquid sorbant comprises a cation selected from the group consisting of tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrabutylammonium, tetrahexylammonium, tetraoctylammonium, trimethylammonium, triethylammonium, tributylammonium, triethylmethylammonium, tributylmethylammonium, trihexylmethylammonium, trioctylmethylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)methylammonium, tris-(2-Hydroxyethyl)ethylammonium, bis-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-propyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium, 1,3-dibutylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-hydroxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-methoxy-butyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxyethyl)-3-methylimidazolium, 1-(3-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(2-ethoxypropyl)-3-methylimidazolium, 1-(4-ethoxy-butyl)-3-methylimidazolium,

US 2011/0247494 A1

Oct. 13, 2011

17

methylimidazolium, 1-(3-ethoxy-butyl)-3-  
 methylimidazolium, 1-(2-ethoxy-butyl)-3-  
 methylimidazolium, 1-allyl-3-methylimidazolium, 1-allyl-2,  
 3-dimethylimidazolium, N,N-dimethylmorpholinium, N,N-  
 diethylmorpholinium, N,N-dibutylmorpholinium, N-ethyl-  
 N-methylmorpholinium, N-butyl-N-methylmorpholinium,  
 N,N-dimethylpiperidinium, N,N-diethylpiperidinium, N,N-  
 dibutylpiperidinium, N-ethyl-N-methylpiperidinium, N-bu-  
 tyl-N-methylpiperidinium, N,N-dimethylpyrrolidinium,  
 N,N-diethylpyrrolidinium, N,N-dibutylpyrrolidinium,  
 N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, N-butyl-N-methylpyrroli-

dinium, 2-Hydroxyethyltrimethylammonium (choline),  
 2-acetoxyethyl-trimethylammonium (acetylcholine), guani-  
 dinium (protonated guanidine, CAS 113-00-8), tetrameth-  
 ylguanidinium, pentamethylguanidinium, hexamethylgani-  
 dinium triethylmethylphosphonium,  
 tripropylmethylphosphonium, tributylmethylphosphonium,  
 tetraethylphosphonium, tetrapropylphosphonium, tetrabu-  
 tylphosphonium, tetramethylphosphonium, and mixtures  
 thereof.

\* \* \* \* \*



**3.4.13 Patent: Method of Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen**

R. Kalb; *WO2010081657*; pending in EP, IN, CA; granted in US, KR, JP, CN, AU

R. Kalb invented the claimed method; he designed and selected all of the hydrogen storing ionic liquids to be synthesized and investigated; he leaded and supervised all chemical experimental work and performed major parts of it; he performed the evaluation and interpretation of the chemical results and wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.



## (12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
22 July 2010 (22.07.2010)(10) International Publication Number  
**WO 2010/081657 A1**

- (51) International Patent Classification:  
*C01B 3/00* (2006.01) *C01B 3/02* (2006.01)
- (21) International Application Number:  
PCT/EP2010/000062
- (22) International Filing Date:  
8 January 2010 (08.01.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
09150676.6 15 January 2009 (15.01.2009) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): **VTU HOLDING GMBH** [AT/AT]; Parkring 18, A-8074 Grambach (AT).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **KALB, Roland** [AT/AT]; Gösserstr. 44/I/7, A-8700 Leoben (AT).
- (74) Agent: **HAEUSLER, Rüdiger**; Dilg, Haeusler, Schindelmann, Patentanwaltsgesellschaft mbH, Leonrodstrasse 58, 80636 München (DE).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

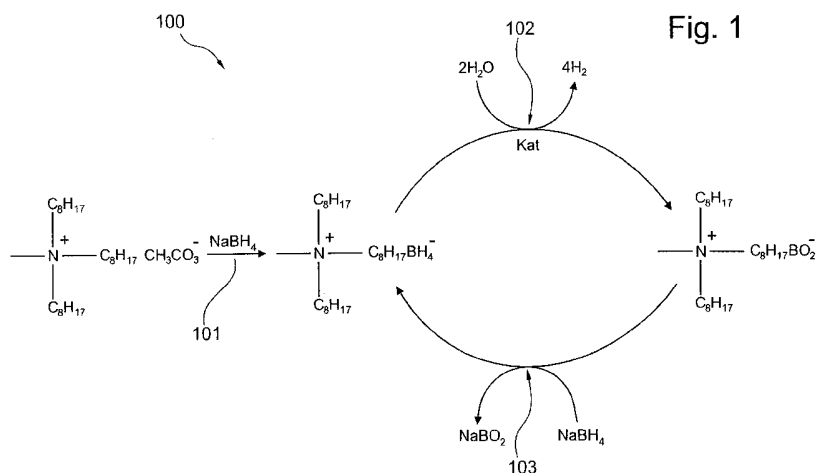
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: METHOD OF USE OF AN IONIC LIQUID FOR STORING HYDROGEN



(57) Abstract: A method of storing hydrogen is provided, wherein the method comprises forming a first ionic liquid by inducing a borohydride into a second ionic liquid comprising cations and an anion comprising borate, in particular metaborate, and forming the second ionic liquid by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid by using water and/or a catalyst.

## Method of use of an ionic liquid for storing hydrogen

### FIELD OF THE INVENTION

5           The invention relates to a method of use of an ionic liquid for storing hydrogen.

          Further, the invention relates to an ionic liquid for storing hydrogen.

10

### BACKGROUND OF THE INVENTION

          The storage and distribution of hydrogen can be effected in different ways. For example, hydrogen can be stored in compressed form  
15   in suitable high-pressure tanks which allow storage at up to a pressure of 875 bar. Further, storage of the liquefied low-temperature hydrogen in suitable cryogenic containers, preferably in superinsulated cryogenic containers is known. The last named possibility is implemented in particular with hydrogen-powered vehicles-independently of whether they  
20   are powered by means of a modified combustion engine or by means of a fuel cell which drives an electric motor.

          Storage systems are in the experimental stage in which the storage of the hydrogen takes place in organic compounds capable of hydrogenation which are able to chemically bind the hydrogen. Such  
25   storage systems are known under the designations MPH (methylcyclohexane poluene hydrogen), decaline/napthalene and n-heptane/toluene system.

          Common to the aforementioned systems is that the hydrogen is brought to reaction with them under suitable conditions so that  
30   hydrogenation and storage of the hydrogen results.



All the aforementioned alternatives have specific advantages and disadvantages so that the decision in favor of one of the alternatives is usually determined by the specific applications and circumstances. The fundamental disadvantage of the last-named alternative until now has  
5 been that the chemical reaction systems used have relatively high vapor pressures, are thus volatile and contaminate the hydrogen to a considerable degree.

To achieve high degrees of purity for the hydrogen in particular, such reaction systems must, therefore, be removed, often at great  
10 expense in terms of technology and/or energy.

The person skilled in the art is continuously striving to create a storage potential for hydrogen which allows storage of the hydrogen in a pure or absolutely pure form, where storage should be possible in the safest and most economical manner possible. Hydrogen is needed in a  
15 very pure form particularly in the operation of fuel cells. In the case of the modified combustion engines mentioned as well, which usually have a downstream catalytic converter, storage of the hydrogen in (ultra)pure form is striven for since otherwise the hydrocarbons entrained with the hydrogen (may) have a negative effect on the activity and life of the  
20 catalytic converter. Particularly in the use of hydrogen in the so-called mobile applications-operation of vehicles, etc.-the safety aspect is paramount; this applies especially for the refueling process which is usually performed by the driver himself and therefore by a "technical layman."

25 Thus, there may be a need for an alternative method of storing hydrogen, which method may be efficient and/or secure.

## OBJECT AND SUMMARY OF THE INVENTION

It may be an objective of the invention to provide a method for storing hydrogen and a medium for storing hydrogen which method may be efficient and/or may provide a secure method of operation.

This object may be solved by a method of use of an ionic liquid for storing hydrogen and an ionic liquid for storing hydrogen according to the independent claims. Further exemplary embodiments are described in the dependent claims.

According to an exemplary aspect of the invention a method of storing hydrogen is provided, wherein the method comprises forming a first ionic liquid by inducing a borohydride into a second ionic liquid comprising cations and an anion comprising borate, in particular metaborate, and forming the second ionic liquid by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid by using water and/or a catalyst. That is, a loop process or cycle process may be formed in which an ionic liquid is used to store hydrogen, e.g. in the form of a borohydride, wherein the ionic liquid or more specifically the anion of the same is changed from a first one, e.g. borohydride, to a second one, e.g. metaborate or borate or polyborate. In such a process the hydrogen may be stored in the form of a specific anion of an ionic liquid, e.g. borohydride, and is then released whereby a second anion is formed, e.g. a metaborate or borate or polyborate, resulting in a second ionic liquid which may then be loaded again with hydrogen. In particular, the borohydride may be sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ). In particular, a fluid of borohydride ionic liquid and water may be transformed into an emulsion before a catalyst is introduced. Thus, a surface of the phase interface may be increased. In particular, the emulsion may be generated without an emulsifier, e.g. by whirling the fluid or by causing the fluid to flow

against a deflector or baffle plate. The save of an emulsifier may simplify a subsequent recycling of the borohydride.

In particular, the borohydride may form an anion of the first ionic liquid. The first and/or the second ionic liquid may be a pure ionic liquid, i.e. a liquid substantially only containing anions and cations, while not containing other components, e.g. water. Alternatively a solution containing the ionic liquid and a solvent or further compound may be used, e.g. in order to decrease viscosity. For clarity reasons it should be mentioned that the ionic liquid may of course comprise a plurality of cations and anions. The ionic liquid may be an organic salt having a relatively low melting point, e.g. a melting point which is below 100°C. That is, a material may be specified as an ionic liquid although it is solid at room temperature or has at least a high viscosity at room temperature.

In particular, the cation may be a hydrophobic cation, which term may particularly denote an ionic liquid having a strong miscibility gap with respect to water in a temperature range between 0°C and 60°C, more particularly, in the range between 0°C and 80°C and preferably in the range between 0°C and 100°C.

According to an exemplary aspect of the invention an ionic liquid for storing hydrogen is provided, wherein the ionic liquid comprises a cation and borohydride. In particular, the borohydride may be part of or may form the anion of the ionic liquid. The cation may comprise or may consist of quaternary materials, e.g. trioctylmethylammonium or 1-octyl-3-methyl-imidazolium. Furthermore, the ionic liquid may have a predetermined viscosity value. In particular, the viscosity value may be set, e.g. according to a desired level, e.g. below 100 mPas at room temperature and/or below 2000 mPas at -20°C.

According to an exemplary aspect of the invention an ionic liquid for storing hydrogen is provided, wherein the ionic liquid comprises a

cation and an anion comprising borate, in particular metaborate. The borate may comprise or may consist of B, O and in some cases H-Atoms and may be formed by metaborate or polyborate. In particular, the borate or metaborate may be part of or may form the anion of the ionic liquid. The cation may comprise or may consist of quaternary material, e.g. trioctylmethyammonium. Furthermore, the ionic liquid may have a predetermined viscosity value. In particular, the viscosity value may be set, e.g. according to a desired level.

In this application the term "borohydride" may be used in the broadest possible way, i.e. may particularly denote any molecule, compound, radical or complex which comprises boron and at least one hydrogen atom. That is, every compound which can be written by the generic formula  $BHR'R''R'''$  or  $BH_3X^-$  or  $B_2H_6X^-$ , where  $X^-$  is any anion forming complexes with borane or diborane, may be denoted as borohydride. For example,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  may be hydrogen atoms, C1-C20-alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, wherein each rest R may be independently substituted by one of the moiety stated above.

By providing a borohydride ionic liquid, e.g. the first ionic liquid, it may be possible to provide a method of storing hydrogen and an ionic liquid for storing hydrogen which method may be efficient and/or may provide a secure method of operation. In particular, the borohydride may form together with the cation an ionic liquid enabling an easy and secure handling which may be used as an energy source or energy carrier for cars, for example. In particular, the handling may be similar to common gasoline, since the ionic liquid may also be a liquid as common gasoline. Thus, no pressurized hydrogen or additional carriers like metal hydrides may be necessary, which may only be formed under specific conditions. Therefore, the use of ionic liquids may be more secure since no specific conditions may be necessary or at least the restrictions concerning

specific conditions, e.g. temperature range, may be lessened. It should be noted that the viscosity of the ionic liquid may be decreased by adequate provisions, e.g. by increasing the temperature. The use of such ionic liquids for hydrogen storage may also provide a storing medium  
5 which may induce low corrosion in containers or the like used to store the ionic liquid. Thus, it may be possible to omit a corrosion inhibitor.

Next, further aspects of exemplary embodiments of the method of an ionic liquid for hydrogen storing are described. However, these embodiments also apply for the ionic liquid for storing hydrogen  
10 comprising borate or borohydride.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is a quaternary or protonated cation.

According to an exemplary embodiment of the method the cation comprises one to four moieties out of the group consisting of hydrogen,  
15 C1-C20-alkyl, C1-C20-alkenyl, C1-C20-alkinyl, C1-C20-cycloalkyl, C1-C20-cycloalkenyl, C1-C20-aryl, and C1-C20-heteroaryl.

Preferably, the one to four, i.e. one, two, three or four, moieties may be selected out of the group consisting of hydrogen, C1-C10-alkyl, C1-C10-alkenyl, C1-C10-alkinyl, C1-C10-cycloalkyl, C1-C10-cycloalkenyl,  
20 C1-C10-aryl, and C1-C10-heteroaryl. More preferably the one to four moieties may be selected out of the group consisting of hydrogen, C1-C8-alkyl, C1-C8-alkenyl, C1-C8-alkinyl, C1-C8-cycloalkyl, C1-C8-cycloalkenyl, C1-C8-aryl, and C1-C8-heteroaryl.

For clarity reasons it should be mentioned that in this application  
25 the term C1-C20-alkyl or similar terms is an abbreviatory notation for C1-alkyl, C2-alkyl, ..., up to C20-alkyl or similar terms.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is one out of the group consisting of pyridinium, pyrrolium, thiazolium, oxazolium, and quinolinium, wherein one moiety is bound to the nitrogen

atom and/or one to three moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is one out of the group consisting of ammonium, phosphonium, and  
5 sulfonium.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is one out of the group consisting of piperidinium, pyrrolidinium and morpholinium, wherein one or two of the one to four moieties is bound to the nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are  
10 bound to carbon atoms of the carbon ring.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is one out of the group consisting of imidazolium, benzimidazolium, pyrazolium, and benzotriazolium, wherein a respective one of the one to four moieties is bound to each nitrogen atom and/or one to three of the  
15 one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring. For clarity reasons it should be noted that in case of more than one nitrogen atom a first moiety may be bound to a first nitrogen atom and a second moiety may be bound to a second nitrogen atom.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is  
20 one out of the group consisting of trioctylmethylammonium, trihexylmethylammonium, tetrahexylammonium, tetraoctylammonium, and 1-octyl-3-methylimidazolium. In particular, trioctylmethylammonium may form the cation of the ionic liquid.

In particular, the cation may be free of an alkaline metal and/or an  
25 alkaline earth metal. That is, ionic liquid may not comprise a alkaline metal cation and/or an alkaline earth metal cation.

According to an exemplary embodiment of the method the catalyst is a transition metal and/or a noble metal. In particular, the noble metal may be platinum, palladium, rhodium or the like and the transition metal  
30 may be cobalt, nickel, copper or lanthanides or the like. Furthermore, it

should be noted that the catalyst may be formed by an alloy, intermetallic compound, chemical compound, complex, or ceramic consisting of or comprising one of the above mentioned noble metals and/or transition metals. Additionally, the catalyst may be immobilized, 5 chemically and/or physically, on or in a medium, e.g. activated charcoal, ceramics, zeolite, nano tubes, fullerene, plastics, membranes or the like.

According to an exemplary embodiment of the method the catalyst forms a microcrystalline or nanocrystalline structure.

The term "microcrystalline structure" may particularly denote a 10 crystallized structure having elements which have a size in the order of micrometers. In an analogous definition the term "nanocrystalline structure" may particularly denote a crystallized structure having elements which have a size in the order of nanometers. For example, the catalyst structure may be formed by sintering metal powder having 15 particle sizes in the range of micrometers and nanometers, respectively, e.g. 0.2 micrometer to 1.6 micrometer or about 10 nanometers. These powder particles may be sintered to spheres having a diameter in the range of millimeter, e.g. between 0.1 mm and 20 mm, particularly between 1 mm and 2 mm. After sintering the spheres the same may be 20 sintered to form a crystal like structure, e.g. to form a hexagonal sphere packing in particular a densest hexagonal sphere packing or highest density hexagonal sphere packing. Such structures may be particularly useful to provide a great surface so that a reaction may be enabled, e.g. the releasing of the hydrogen may be promoted. In particular, the 25 densest sphere packing may force a viscous ionic liquid to contact the whole surface of the catalyst.

According to an exemplary embodiment of the method by the releasing of the hydrogen a borate, e.g. metaborate or any compound corresponding to the generic formula BOR or BORR', is formed.

30 In particular, the metaborate may form the anion of an ionic liquid.

According to an exemplary embodiment of the method the first ionic liquid and/or the second ionic liquid has a predetermined viscosity value. In particular, the first ionic liquid and the second ionic liquid may have the same viscosity or different viscosity. For example, a first predetermined viscosity value may be associated with the first ionic liquid, while a second predetermined viscosity level may be associated with the second ionic liquid. In particular, the viscosity value may be set, e.g. according to a desired level, e.g. below 100 mPas at room temperature and/or below 2000 mPas at -20°C.

According to an exemplary embodiment the viscosity level is set to the predetermined viscosity value by adding an additive. In particular, the additive may be adapted to decrease the viscosity, e.g. may be an agent having a lower viscosity than the ionic liquid, i.e. the hydrogen storing liquid. Furthermore, the additive may not react with the ionic liquid and/or a used catalyst. Thus, in general no esters, aldehydes, ketones, carbonic acids may be used beside ones which are sterically inhibited, i.e. aldehydes, ketones or carbonic acids which does not react with the ionic liquid and/or catalyst due to sterically inhibiting may be used for example.

In general, additives may be protective additives, e.g. for protection for corrosion, wear, high pressure, oxidation and/or reduction processes, buffering substances, e.g. for pH level buffering and/or acid capturing agents, complexing agents, emulgators, dispersion mediums, detergents, lubricants, friction modification agents, viscosity modification agents, gelling agents, sealing agents, preservative agents, so-called pour-point additives, foam inhibitors, radical interceptors, and water regulating agents.

In particular, an additive may be used having a low vapor pressure, high boiling point and a low freezing point. Additionally, an



additive may be used which can be readily removed out of hydrogen gas, e.g. as a gas phase. The removing may be effected by an adsorbent, e.g. activated charcoal. Furthermore, the used additive may not be solvable in or mixable with water so that it may not be removed during a recycling  
5 process.

According to an exemplary embodiment the additive is one out of the group consisting of amide, ether, including cyclic or polyether, acetals, ketals, alcohols, including polyalcohols, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, e.g. butanols, pentanols, hexanols, heptanols,  
10 octanols, fatty alcohols, dibutylethers, diethylethers, methyl tert-butyl ethers, ethyl tert-butylethers, 1,2-diethoxyethanes, formaldehyde dimethylacetals, polyethylene glycol dimethylethers of different chain lengths, and polyvinyl alcohols of different chain lengths.

According to an exemplary embodiment the method further  
15 comprises adding a basic additive to the first ionic liquid and/or the second ionic liquid. That is, an additive may be used having a pH-value of more than 7. In particular, the basic additive may have a stabilizing effect and may also be called stabilizer.

According to an exemplary embodiment of the method the basic  
20 additive is at least one out of the group consisting of alkaline metal hydroxides, alkaline earth metal hydroxides, alkaline metal carbonates, alkaline earth metal carbonates, quaternary tetraalkylammonium hydroxides, quaternary tetraalkylammonium carbonates, quaternary tetraalkylphosphonium hydroxides, quaternary tetraalkylphosphonium  
25 carbonates, and alkylcarbonates. In particular, a mixture of more than one of the mentioned basic additives may be used.

Summarizing, according to an exemplary aspect of the invention a process for storing hydrogen may be provided. The process may form a closed loop and may be based on liquid carrier materials, like ionic  
30 liquids. In particular, the liquid carrier may comprise cations, e.g.

trioctylmethylammonium, and anions which may be formed by borohydride and which may carry the stored hydrogen. The cations and anions may form an ionic liquid which may be stable even when in contact with water. However, the stored hydrogen may be released by using  
5 water and a respective catalyst, e.g. a transition metal or noble metal like platinum, palladium or rhodium. Under these circumstances the ionic liquid may release the hydrogen while a new ionic liquid may be formed comprising trioctylmethylammonium and a borate, e.g. metaborate. This new ionic liquid may then be loaded with hydrogen again, e.g. by  
10 introducing sodium borohydride into the ionic liquid.

The respective method of storing hydrogen by using an ionic liquid may provide an efficient and secure way of storing hydrogen. In particular, it may be possible to store a sufficient amount without using high pressure or low temperatures. For example, the use of ionic liquids  
15 comprising trioctylmethylammonium as a cation and metaborate or borohydride as anions may enable the provision of liquid storage media wherein the ionic liquid may be loaded and unloaded with hydrogen in a cycle or recycling process, e.g. by using a liquid ion exchange process. This ionic liquid may provide a sufficiently high storage density of the  
20 hydrogen which may be released in a controllable manner by using a catalyst. In general it may be possible to provide a storage medium ensuring a sufficient range for a car, for example. By using an ionic liquid as storage media it may be possible to ensure a high storage capacity per mass and/or a high storage capacity per volume. Additionally, low  
25 leakage possibly leading to a high storage security may be achievable. Furthermore, the described ionic liquids may have a high stability over time with respect to chemical and/or thermal influences and/or may be flame resistant.

Other possible cations may include tetramethylammonium,  
30 tetraethylammonium, triethylmethylammonium, tetrabutylammonium,

tributylmethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium which may all be used together with  $\text{BH}_4$  as an  
5 anion.

The aspects defined above and further aspects of the invention are apparent from the examples of embodiment to be described hereinafter and are explained with reference to these examples of embodiment. It should be noted that features described in connection with one  
10 exemplary embodiment or exemplary aspect may be combined with other exemplary embodiments and other exemplary aspects.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

15

The invention will be described in more detail hereinafter with reference to examples of embodiment but to which the invention is not limited.

Fig. 1 schematically illustrates a cycle process for hydrogen storage  
20 based on an ionic liquid.

Fig. 2 schematically shows a catalytic converter comprising a catalyst material.

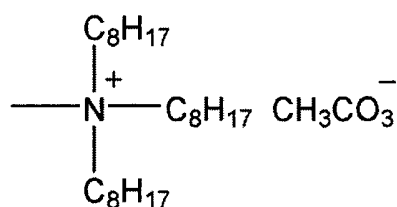
Fig. 3 schematically shows a container for storing a hydrogen storage medium.

25

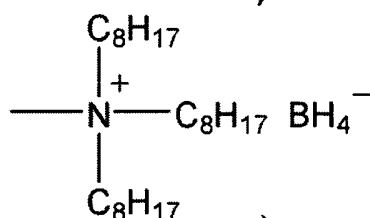
## DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

The illustration in the drawing is schematically.

**Fig. 1** schematically shows a cycle process or a recycling process  
 5 100 for hydrogen storage, which process is based on an ionic liquid. At  
 the beginning of the process an ionic liquid may be manufactured from  
 trioctylmethyammoniummethylcarbonate



and sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) which is schematically depicted by  
 10 arrow 101 in Fig. 1. The resulting ionic liquid is trioctylmethyammonium-  
 borohydride (TOMA- $\text{BH}_4$ )

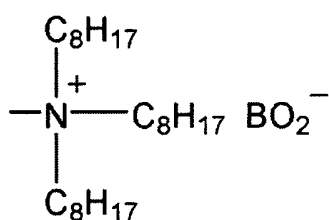


wherein trioctylmethyammonium forms the cation and the borohydride  
 forms the anion which also includes hydrogen which may be released  
 15 afterwards. TOMA- $\text{BH}_4$  is not solvable in water but may release hydrogen  
 when brought into contact with water and a catalyst, which is  
 schematically indicated by arrow 102.

Compared to  $\text{NaBH}_4$  the use of TOMA- $\text{BH}_4$  may exhibit several  
 advantages. For example, TOMA- $\text{BH}_4$  may be stable, while  $\text{NaBH}_4$  may  
 20 decompose quite fast even in alkaline environments. Furthermore, TOMA-  
 $\text{BH}_4$  may not react with water and may not be solved in water, i.e. may  
 form a separate phase floating on a water phase, while  $\text{NaBH}_4$  may react

with water and may be solvable in water. Additionally, TOMA-BH<sub>4</sub> may exhibit a lower tendency to crystallize compared to NaBH<sub>4</sub>, especially at low temperatures.

As a catalyst transition metals may be used, e.g. platinum or palladium. As a result of the releasing of hydrogen a second ionic liquid is formed which comprises trioctylmethylammonium as the cation while comprising metaborate as the anion and which can be written in the following form:



That is, trioctylmethylammonium-metaborate (TOMA-BO<sub>2</sub>) is formed, which shows a significant miscibility gap with water as well. The metaborate anion may especially at elevated temperatures partially or completely react to borate or polyborate anions; anyway, this borate or polyborate anions do not disturb the process and show nearly identical properties as the metaborate anion. So the term "metaborate" herein can be seen more generally to be a mixture of metaborate and/or borate and/or polyborate. In a next step of the cycle process the TOMA-BO<sub>2</sub> may be brought into contact with aqueous solution of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) which is indicated by arrow 103 leading to the formation of TOMA-BH<sub>4</sub> and an aqueous solution of sodium metaborate (NaBO<sub>2</sub>) wherein TOMA-BH<sub>4</sub> and NaBO<sub>2</sub> forms two phases of the resulting liquid. These two phases can be separated leading to recycled TOMA-BH<sub>4</sub>. It should be mentioned that small amounts of water in TOMA-BH<sub>4</sub> may not be of negative impact since TOMA-BH<sub>4</sub> does not react with the water in the absence of a catalyst.

The  $\text{NaBO}_2$  may then be converted into  $\text{NaBH}_4$  by using common methods which  $\text{NaBH}_4$  may then be used again in the recycling process (arrow 103).

Fig. 2 schematically shows a possible form of a catalytic converter comprising a catalyst material. In general the catalytic converter 200 comprises or substantially consists of a noble metal, e.g. platinum or palladium, and has a great surface to facilitate a reaction, e.g. a release of hydrogen. In particular, the catalytic converter is formed of a plurality of small balls or spheres 201 having a diameter of about 1 mm to 2 mm. These spheres are formed to a structure having a hexagonal, cubic or face-centered cubic arrangement of the spheres. In particular, the arrangement should be as dense as possible to increase the surface the catalyst and the ionic liquid come into contact. The plurality of spheres may be sintered to form the catalytic converter 200. The single spheres 201 may be formed by sintering metal powder, wherein the powder particles have a size in the micrometer or nanometer range, e.g. between 1 nm and 50 micrometer, more particular in the range of 10 nm to 5 micrometer. Due to the fact that the catalytic converter comprises a plurality of balls or spheres the catalytic converter may adopt almost any desired form, e.g. may be cut to the desired form.

Fig. 3 schematically shows a container 300 for storing a hydrogen storage medium. In particular, the container 300 comprises an inlet 301, an outlet 302 and a moveable, elastic or flexible membrane 303 separating two chambers or portions of the container from each other. By using the inlet 301 a hydrogen rich ionic liquid, e.g.  $\text{TOMA-BH}_4$ , may be supplied into the container filling the left chamber 304 in Fig. 3, while the outlet 302 may be used to discharge a hydrogen depleted ionic liquid, e.g.  $\text{TOMA-BO}_2$ , from the right chamber 305 in Fig. 3. Furthermore, the container 300 comprises an output connection 306 arranged in the chamber 304 which is connected to an external housing 307 in which a

catalytic converter is arranged. That is in the housing the hydrogen is released from the hydrogen rich ionic liquid and the hydrogen depleted ionic liquid is generated. Furthermore, the housing is connected to an input connection 308 of the container 301 which input connection is  
5 arranged in the chamber 305.

Finally, it should be noted that the above-mentioned embodiments illustrate rather than limit the invention, and that those skilled in the art will be capable of designing many alternative embodiments without departing from the scope of the invention as defined by the appended  
10 claims. In the claims, any reference signs placed in parentheses shall not be construed as limiting the claims. The word "comprising" and "comprises", and the like, does not exclude the presence of elements or steps other than those listed in any claim or the specification as a whole. The singular reference of an element does not exclude the plural  
15 reference of such elements and vice-versa. In a device claim enumerating several means, several of these means may be embodied by one and the same item of software or hardware. The mere fact that certain measures are recited in mutually different dependent claims does not indicate that a combination of these measures cannot be used to  
20 advantage.

## Claims

1. Method of storing hydrogen, the method comprising:  
forming a first ionic liquid by inducing a borohydride into a second  
5 ionic liquid comprising a cation and an anion comprising borate, and  
forming the second ionic liquid by releasing the hydrogen out of  
the first ionic liquid by using water and/or a catalyst.
2. Method according to claim 1,  
10 wherein the cation is a quaternary or protonated cation.
3. Method according to claim 2,  
wherein the cation comprises one to four moieties out of the group  
consisting of:  
15 hydrogen,  
C1-C20-alkyl,  
C1-C20-alkenyl,  
C1-C20-alkinyl,  
C1-C20-cycloalkyl,  
20 C1-C20-cycloalkenyl,  
C1-C20-aryl, and  
C1-C20-heteroaryl.
4. Method according to claim 3,  
25 wherein the cation is one out of the group consisting of:  
pyridinium,  
pyrrolium,  
thiazolium,  
oxazolium, and  
30 quinolinium,



wherein one of the one to four moieties is bound to the nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

- 5     5.     Method according to claim 3,  
         wherein the cation is one out of the group consisting of:  
         ammonium,  
         phosphonium, and  
         sulfonium.

10

6.     Method according to claim 3,  
         wherein the cation is one out of the group consisting of:  
         piperidinium,  
         pyrrolidinium, and  
15     morpholinium,

         wherein one or two of the one to four moieties is bound to the nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

- 20     7.     Method according to claim 3,  
         wherein the cation is one out of the group consisting of:  
         imidazolium,  
         benzimidazolium,  
         pyrazolium, and  
25     benzotriazolium,

         wherein a respective one of the one to four moieties is bound to each nitrogen atom, and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring

- 30     8.     Method according to claim 2,

- wherein the cation is one out of the group consisting of:  
trioctylmethyammonium,  
tetrahexylammonium,  
tetraoctylammonium, and  
5 1-octyl-3-methylimidazolium,  
trihexylmethyammonium,  
triethylmethyammonium,  
tributylmethyammonium,  
1-ethyl-3-methylimidazolium,  
10 1,3-dimethylimidazolium,  
1-butyl-3-methylimidazolium,  
1,2,3-trimethylimidazolium,  
1-ethyl-3-methylimidazolium,  
1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, and  
15 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium.
9. Method according to any one of the claims 1 to 8,  
wherein the catalyst is a transition metal and/or a noble metal.
- 20 10. Method according to any one of the claims 1 to 9,  
wherein the catalyst forms a microcrystalline or nanocrystalline  
structure.
11. Method according to any one of the claims 1 to 10,  
25 wherein by the releasing of the hydrogen a borate is formed.
12. Method according to any one of the claims 1 to 11,  
wherein the first ionic liquid and/or the second ionic liquid has a  
predetermined viscosity value.
- 30

13. Method according to claim 12,  
wherein the viscosity level is set to the predetermined viscosity  
value by adding an additive.
- 5 14. Method according to claim 13,  
wherein the additive is one out of the group consisting of:  
amide, ether, including cyclic or polyether, acetals, ketals,  
alcohols, including polyalcohols, aromatic hydrocarbons, aliphatic  
hydrocarbons, dibutylethers, diethylethers, methyl tert-butyl ethers,  
10 ethyl tert-butylethers, 1,2-diethoxyethanes, formaldehyde  
dimethylacetals, polyethylene glycol dimethylethers, and polyvinyl  
alcohols.
15. Method according to any one of the claims 1 to 14, further  
15 comprising:  
adding a basic additive to the first ionic liquid and/or the second  
ionic liquid.
16. Method according to claim 15,  
20 wherein the basic additive is at least one out of the group  
consisting of:  
alkaline metal hydroxides,  
alkaline earth metal hydroxides,  
alkaline metal carbonates,  
25 alkaline earth metal carbonates,  
quaternary tetraalkylammonium hydroxides,  
quaternary tetraalkylammonium carbonates,  
quaternary tetraalkylphosphonium hydroxides,  
quaternary tetraalkylphosphonium carbonates, and  
30 quaternary tetraalkylphosphonium alkylcarbonates.

17. An ionic liquid for storing hydrogen, the ionic liquid comprising:  
a cation, and  
borohydride.
- 5
18. An ionic liquid for storing hydrogen, the ionic liquid comprising:  
a cation, and  
a borate, in particular metaborate.

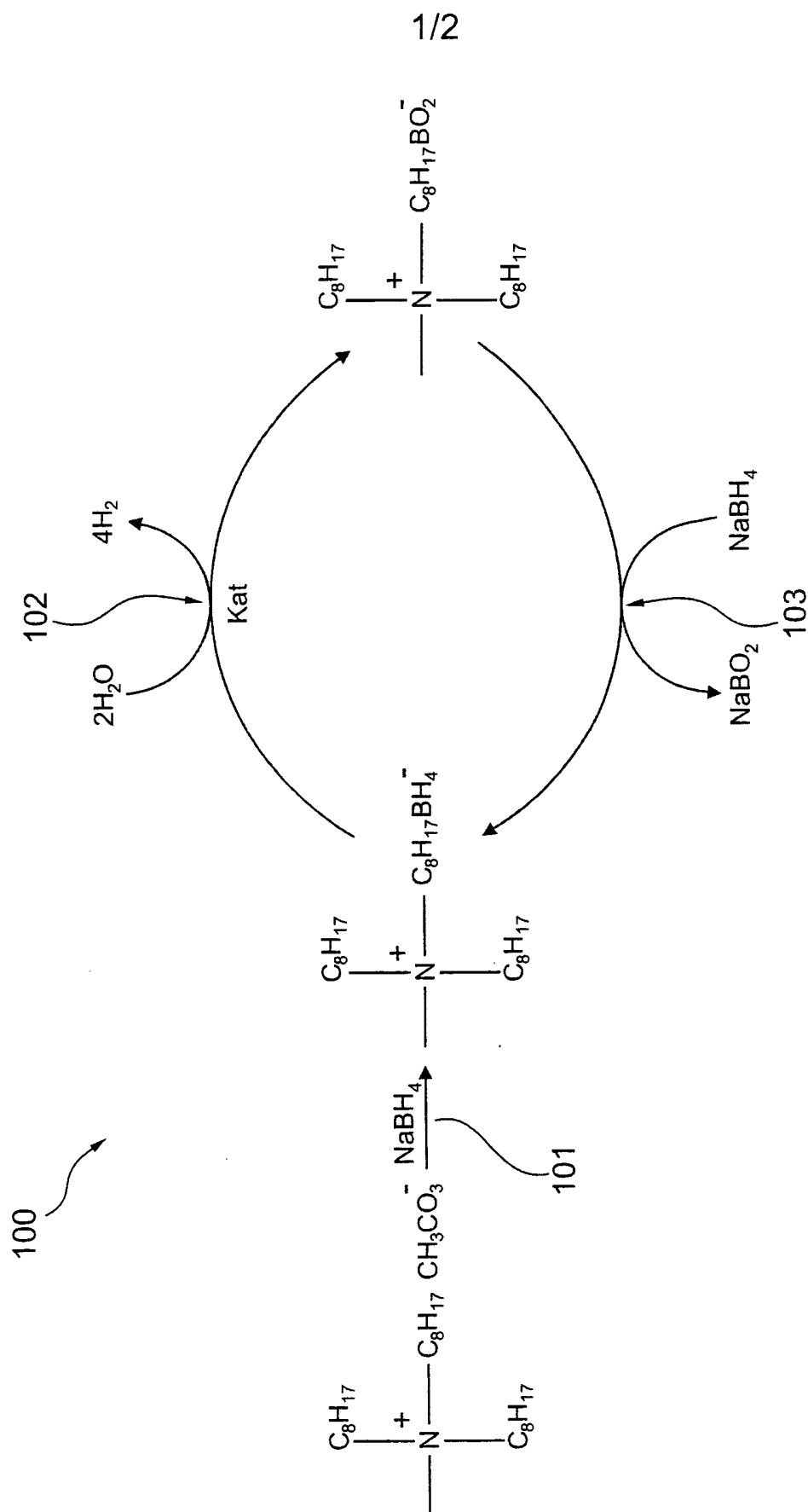


Fig. 1

2/2

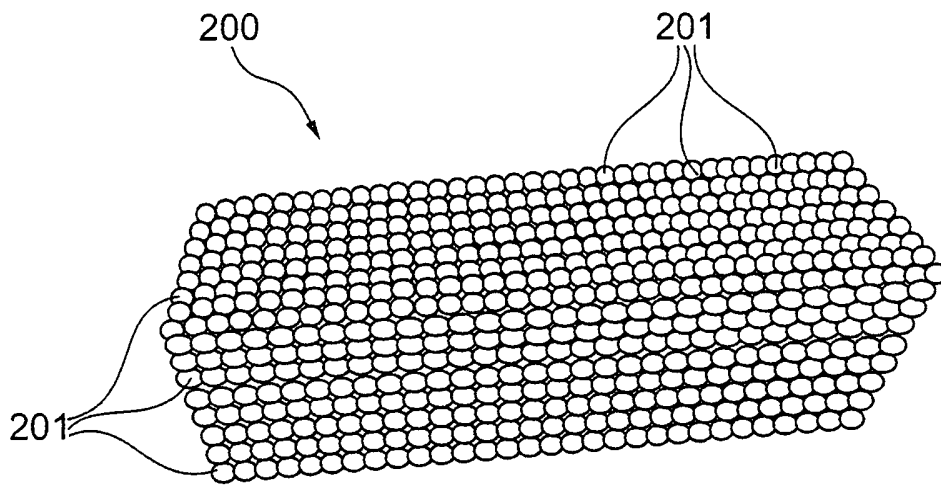


Fig. 2

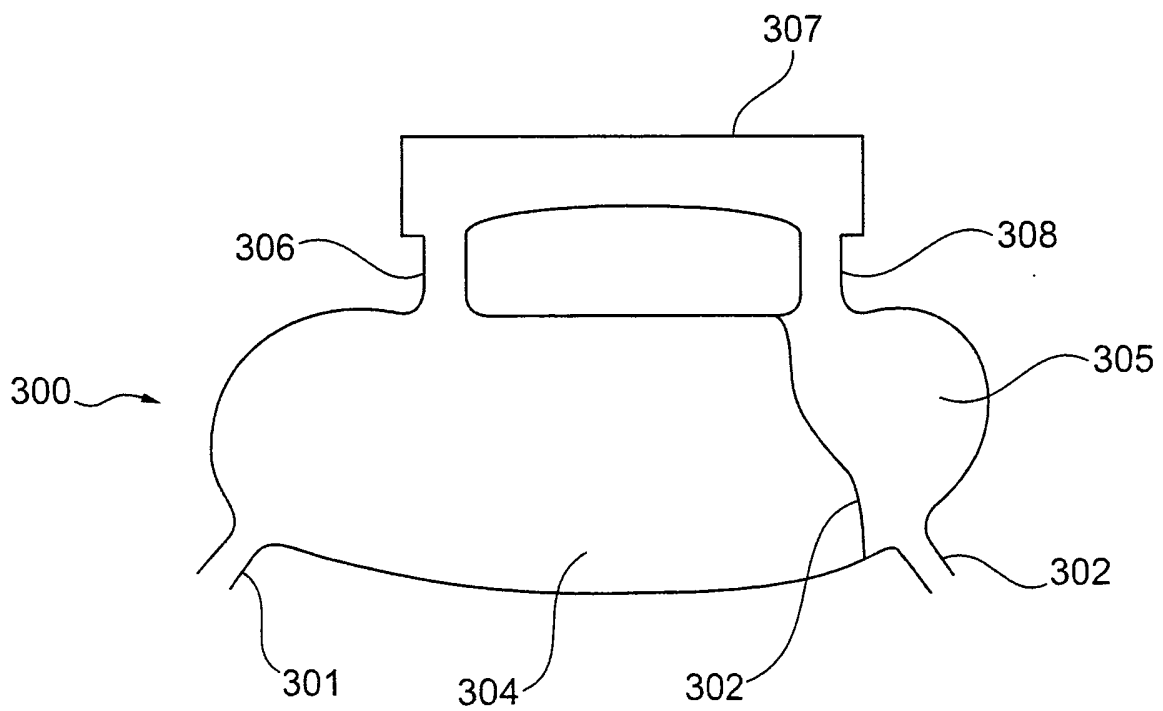


Fig. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/000062

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C01B3/00 C01B3/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, API Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.P. STRACKE, G. EBELING, R. CATALUÑA, J. DUPONT: "Hydrogen-Storage Materials Based on Imidazolium Ionic Liquids" ENERGY AND FUELS, vol. 21, 3 August 2007 (2007-08-03), pages 1695-1698, XP002585253	18
A	the whole document	1-16
X	US 2006/060817 A1 (TEMPEL DANIEL J [US] ET AL TEMPEL DANIEL JOSEPH [US] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23)	18
A	paragraphs [0003], [00 4], [0 18], [0 44], [0 50]	1-16
X	US 2006/102489 A1 (KELLY MICHAEL T [US]) 18 May 2006 (2006-05-18) paragraph [0025]	17,18
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 June 2010		22/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Engelen, Karen

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/000062

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200677 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-756110 XP002585254 & WO 2006/103812 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 5 October 2006 (2006-10-05) abstract	18
X	US 2001/053472 A1 (EDLUND DAVID J [US]) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraph [0032]	18
X,P	DE 10 2008 013617 A1 (LINDE AG [DE]) 17 September 2009 (2009-09-17) claim 10	18
X,P	DE 10 2007 039478 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 26 February 2009 (2009-02-26) claims 1,7	18
A,P	WO 2009/101201 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]; NOETH HEINRICH [DE]; WIETELMANN ULRICH [DE]) 20 August 2009 (2009-08-20) the whole document	1-18
X,P	WO 2009/095012 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]; STRASSNER THOMAS [DE]; AHRENS SEBASTIAN [DE]) 6 August 2009 (2009-08-06) the whole document	18
A,P	US 2009/081118 A1 (GERHARD DIRK [DE] ET AL) 26 March 2009 (2009-03-26) paragraph [0018] - paragraph [0026]	1-17
A,P	US 2009/081118 A1 (GERHARD DIRK [DE] ET AL) 26 March 2009 (2009-03-26) paragraph [0018] - paragraph [0026]	1-16
T	A. DOROODIAN, J.E. DENGLER, A. GENEST, N. RÖSCH, B. RIEGER: "Methylguanidinium Borohydride: An Ionic-Liquid-Based Hydrogen-Storage Material" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 49, no. 10, 9 February 2010 (2010-02-09), pages 1871-1873, XP002585255 ISSN: 1433-7851 the whole document	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006060817 A1	23-03-2006	CN 1789783 A	21-06-2006
US 2006102489 A1	18-05-2006	NONE	
WO 2006103812 A1	05-10-2006	NONE	
US 2001053472 A1	20-12-2001	US 2004137312 A1	15-07-2004
DE 102008013617 A1	17-09-2009	NONE	
DE 102007039478 A1	26-02-2009	WO 2009024292 A1	26-02-2009
WO 2009101201 A2	20-08-2009	NONE	
WO 2009095012 A1	06-08-2009	NONE	
US 2009081118 A1	26-03-2009	DE 102007038965 A1	05-03-2009
		EP 2030948 A1	04-03-2009



**3.4.14 Patent: Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen**

R. Kalb, A. Kraynov; *WO2013113452*; pending in EP, KR, IN, HK; granted in US, JP, CA, AU, CN.

R. Kalb and A. Kraynov jointly invented the claimed use; R. Kalb designed and selected all of the hydrogen storing ionic liquids to be synthesized and investigated; he leaded and supervised all experimental work and performed parts of it; he performed the evaluation and interpretation of the chemical results and wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 75%.



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property

Organization

International Bureau



WIPO | PCT



(10) International Publication Number

WO 2013/113452 A1

(43) International Publication Date

8 August 2013 (08.08.2013)

(51) International Patent Classification:

C01B 3/06 (2006.01) C07C 209/00 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01) C01B 3/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2012/076305

(22) International Filing Date:

20 December 2012 (20.12.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

12153677.5 2 February 2012 (02.02.2012)

EP

(71) Applicant: VTU HOLDING GMBH [AT/AT]; Parking 18, A-8074 Grambach (AT).

(72) Inventors: KALB, Roland; Gösser Str. 44/I/7, A-8700 Leoben (AT). KRAYNOV, Alexander; Wilbertoord 241, NL-3079 JS Rotterdam (NL).

(74) Agent: SCHWARZ, Albin; Schwarz &amp; Partner, Wipplingerstrasse 30, A-1010 Wien (AT).

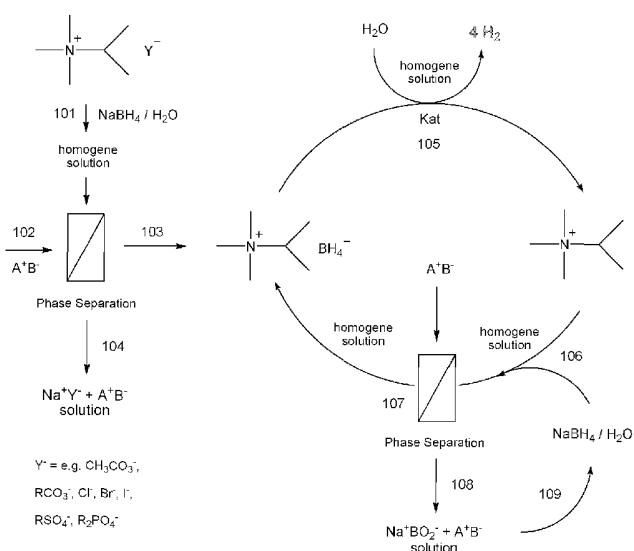
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: USE OF AN IONIC LIQUID FOR STORING HYDROGEN



(57) Abstract: Method of storing hydrogen by forming a first ionic liquid by inducing a borohydride in a second ionic liquid comprising a cation and an anion comprising borate, and forming the second ionic liquid by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid by using water and/or a catalyst, which method is characterized in that the first and the second ionic liquid are both water miscible and the second ionic liquid is separated, particularly is salted out, from solution in water by adding a separation inducer; certain ionic liquids for storing and releasing hydrogen comprising a borohydride or for preparing a ionic liquid for storing and releasing hydrogen comprising a borate; and a process for preparing ionic liquids for storing and releasing hydrogen comprising a borohydride.

Fig. 1

### Use of an ionic liquid for storing hydrogen

The present invention relates to ionic liquids which are particularly useful for storing and releasing hydrogen, e.g. in a borohydride/borate system.

Ionic liquids for storing and releasing hydrogen in a borohydride/borate system are e.g. disclosed in WO 2010/081657.

According to generally accepted literature an ionic liquid is a salt in the liquid state, more particularly a melt of a low melting salt, e.g. with a melting point equal or below 100°C (see e.g. Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); „Ionic Liquids in Synthesis“, Wiley-VCH 2008; ISBN 978-3-527-31239-9). However, it is to note that the melting temperature of  $\leq 100^\circ\text{C}$  is chosen arbitrarily.

Such ionic liquids may exhibit some very interesting characteristics, e.g. having a very low, virtually non measurable, vapor pressure, a large liquidus range, good electrical conductivity and interesting solvation characteristics. These characteristics make ionic liquids prone for several applications, e.g. as solvents (for example, in organic or inorganic synthesis, transition metal catalysis, biocatalysis, multiphase reactions, photochemistry, polymer synthesis, and nanotechnology), extracting agent (e.g. liquid-liquid or liquid gaseous extraction, sulphur removal during crude oil processing, removal of heavy metals during water processing and liquid membrane extraction), electrolytes (for example, in batteries, fuel cells, capacitors, solar cells, sensors, electroplating, electrochemical metal processing, electrochemical synthesis, and nanotechnology), lubricants, thermofluids, gels, reagents for organic synthesis, in the so-called "green chemistry" (e.g. as replacement for volatile organic compounds), antistatic additives, specific applications in chemical analysis (e.g. gas chromatography, mass spectroscopy, capillary zone electrophoresis), liquid crystals, etc. and particularly for storing and releasing hydrogen.

When investigating the storing and releasing of hydrogen in ionic liquid based on borohydrides, a decrease of the molar mass of the cation may increase the hydrogen storage density. A preferred molecular weight of the cation used according to the present invention

includes about 70 g/mol, e.g. 72 g/mol, 74 g/mol up to 185 g/mol, preferably 125 g/mol and less, more preferably 105 g/mol and less.

Low melting points and low viscosity are of crucial importance to operate borohydride ionic liquids as hydrogen storage media according to the present invention: The liquid hydrogen storage has to be pumpable even at low temperatures for e.g. automotive applications; the viscosity of the liquid directly affects reachable reaction speeds in the total process, e.g. at the catalysator system to release a required volume flow of hydrogen or at the recycling system to get a quick and quantitative phase separation.

To achieve low melting point and viscosity it is possible to e.g. increase the length of the side chains of the quaternary ammonium or phosphonium cation or to add suitable diluents. Both strategies are contradictory in order to keep the hydrogen storage capacity as high as possible.

It has been found that, when using quaternary ammonium or phosphonium borohydrides as ionic liquids, their melting points and viscosities are increasing with lowering molecular weight of the cation to increase the hydrogen storage density. Especially if one decreases the molar weight of the cation near to  $M = 100$  g/mol or lower (e.g. near to that of the tetramethylammonium cation) the melting points reach values far above room temperature. Also there is a correlation of the melting point and size-branching degree of tetralkylammonium tetrahydroborates, namely, the melting point decreases with enhanced branching degree; see e.g. Fig. 4.

In order to get such quaternary ammonium or phosphonium borohydride liquid at room temperature or even below, a diluent must be used. Because of obvious advantages water is an ideal diluent for ammonium and phosphonium borohydrides, moreover low molecular weight borohydrides demonstrate excellent solubility in water.

However, there are two problems connected therewith: Firstly, such aqueous formulations may have stability problems at elevated temperatures. Secondly, the apparent advantage of a homogenous system turns into a drawback after release of the hydrogen, e.g. in the recycling phase. In fact, formed low molecular weight quaternary ammonium or

phosphonium borate remains in homogenous aqueous solution after addition of an inorganic borohydride, meaning that no ion exchange occurs, whereas, in the recycling phase, the use of high molecular weight borohydrides results in spontaneous phase separation between organic borohydride and aqueous phase of inorganic borate, as e.g. described in WO 2010/081657.

According to the present invention, surprisingly a process has been found to overcome such drawbacks: Namely a recycling process with an easy workup method for separating the recycled hydrogen storing borohydride ionic liquid from byproducts and provide this ionic liquid in a stable, homogenous solution in water.

In one aspect the present invention provides a method of storing hydrogen by treating a second ionic liquid which comprises a cation and an anion comprising borate with borohydride, to obtain a first ionic liquid comprising releasable hydrogen characterized in that

- (i) the first and the second ionic liquid both are water miscible,
- (ii) the first ionic liquid is separated, particularly is salted out, from solution in water by adding a phase separation inducer, and
- (iii) the second ionic liquid is obtained by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid under use of water optionally in the presence a catalyst; and optionally
- (iv) the first ionic liquid further comprises inorganic borohydride, in particular  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ , to an extent that the first ionic liquid remains water miscible and the second ionic liquid after the release of hydrogen remains water miscible.

A method provided by the present invention is herein also designated as “a method of (according to) the present invention.

A first ionic liquid in a method according to the present invention is an organic borohydride comprising the cation of the second ionic liquid and a borohydride as an anion. Such first ionic liquid may be provided by treating a starting salt comprising a cation as present in the first and second ionic liquid, e.g. as described below, see e.g. the group of formula  $(\text{CH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{-CH})\text{N}^+$  in Fig. 1, and an appropriate starting anion, e.g. selected from



halogen, e.g. Cl, Br, I, a carbonate of formula  $\text{RCO}_3^-$ , a phosphate of formula  $\text{R}_2\text{PO}_3^-$ , a sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), e.g. of formula  $\text{RSO}_4^-$ , wherein R is C1 to C6 alkyl, e.g. C1 to C4 alkyl, see. e.g. „Y“, in Fig. 1, with an inorganic borohydride, e.g. in particular  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  and/or  $\text{LiBH}_4$ , see e.g. Fig. 1 (101). The cation and the starting anion are chosen such that a homogeneous aqueous solution of the salt may be obtained. To the solution obtained a phase separation inducer, e.g. such as described below, is added, see e.g. “ $\text{A}^+\text{B}^-$ “, Fig. 1 (102) and (103), whereupon a water containing mixture of a first ionic liquid is obtained, see e.g. the compound  $(\text{CH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{-CH})\text{N-BH}_4$  in Fig. 1, and a salt comprising the cation from the inorganic borohydride and the starting anion from the starting salt, optionally and preferably in combination with phase separation inducer “ $\text{A}^+\text{B}^-$ “, separates out as an aqueous solution (see e.g. Fig. 1 (104)), and can be isolated e.g. by phase separation, e.g. including centrifugation.

Such process is novel and also forms part of the present invention.

In a further aspect the present invention provides a process for the preparation of an ionic liquid comprising releasable hydrogen, characterized in, that

- (a) an aqueous solution of a starting salt comprising the cation of said ionic liquid and a starting anion selected from halogen, e.g. Cl, Br, I, a carbonate of formula  $\text{RCO}_3^-$ , a phosphate of formula  $\text{R}_2\text{PO}_3^-$ , a sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), in particular of formula  $\text{RSO}_4^-$ , wherein R is C1 to C6 alkyl, is reacted with an inorganic borohydride, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  and/or  $\text{LiBH}_4$ , to obtain a homogeneous aqueous solution,
- (b) treating the homogeneous aqueous solution of step (a) with a phase separation inducer whereupon a salt comprising the cation from the inorganic borohydride and the starting anion from the starting salt used, optionally in combination with the phase separation inducer separates from the water containing ionic liquid, and
- (c) separating the phases formed in (b) and isolating the first ionic water containing liquid from the phase which comprises the salt obtained in (b).

The second ionic liquid according to the present invention is obtained from the first ionic liquid by releasing the hydrogen, e.g. by use of water, optionally in combination with a catalyst, e.g. as described below, see e.g. Fig. 1 (105), to obtain a salt comprising the cation

of said ionic liquids and a borate in aqueous solution, see e.g. the compound  $(\text{CH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{-CH})\text{N-BO}_2$ . That borate salt may be reacted with an inorganic borohydride, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  and/or  $\text{LiBH}_4$ , in aqueous solvent, see e.g. (106) in Fig. 1, to obtain a first ionic liquid comprising releasable hydrogen and a borate salt, e.g. a sodium, potassium, lithium, magnesium or calcium salt corresponding to the inorganic borohydride used in aqueous solution. For separating the first ionic liquid from the borate salt, a phase separation inducer, such as described below, see e.g. " $\text{A}^+\text{B}^-$ ", Fig. 1 (107), is used. Two phases are formed. One phase comprises the first water containing ionic liquid and the second phase comprises the borate salt, e.g. beside the separation inducer. The phases are separated, e.g. including centrifugation and the borate salt and the first ionic liquid are isolated, see e.g. Fig. 1 (108), and may be converted into an inorganic borohydride, e.g. K, Li, Na, see e.g. Fig. 1 (109) for use in the preparation of a first ionic liquid, see e.g. Fig. 1 (106).

The preparation of the first and second ionic liquid and the whole reaction cycle is schematically shown in Fig. 1.

A method provided by the present invention is herein also designated as "a method of (according to) the present invention."

An ionic liquid in a method of the present invention is regarded to be water miscible if a saturated aqueous solution of said ionic liquid at room temperature is formed with 50% by weight of water or less, preferably 40% by weight or less, such as 20% by weight or less, e.g. 10% or less, e.g. (ca.) 5% to 50% by weight.

The term "ionic liquid" as used herein, e.g. in a process of the present invention, includes salts with melting temperatures of up to  $250^\circ\text{C}$ , e.g.  $\leq 100^\circ\text{C}$  and  $> 100^\circ\text{C}$ , but  $\leq 250^\circ\text{C}$ ; preferably  $\leq 100^\circ\text{C}$  and more preferably less than room temperature.

The term "ionic liquid" as used herein, e.g. in a process of the present invention, further includes all liquid organic salts and mixtures of salts consisting of organic cations, organic anions or inorganic anions. Moreover additional salts with inorganic cation and organic or inorganic anion can be dissolved in the ionic liquid, containing but definitely not limited to

the identical anion or identical anions as found in the basic ionic liquid. Moreover additives may be dissolved in the ionic liquid.

In a process of the present invention the cation is a quaternary or protonated cation, preferably a quaternary cation. According to an exemplary embodiment in a method of the present invention the cation comprises one to four moieties out of the group consisting of hydrogen, C1-C8-alkyl, C2-C8-alkenyl, C2-C8-alkinyl, C3-C8-cycloalkyl, C3-C8-cycloalkenyl, C5-C6-aryl, and C5-C6-heteroaryl, more preferably the one to four moieties may be selected out of the group consisting of hydrogen, C1-C8-alkyl, C2-C4-alkenyl, C2-C4-alkinyl, C3-C6-cycloalkyl, C3-C4-cycloalkenyl, such as C1-C8-alkyl, C3-C6-cycloalkyl.

In general, branched alkyl, alkenyl and alkynyl chains and/or cyclic structures including heterocyclic cations are superior over linear chains.

For clarity reasons it should be mentioned that in this application the term C1-C20-alkyl or similar terms is an abbreviatory notation for C1-alkyl, C2-alkyl, ..., up to C20-alkyl or similar terms.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is one out of the group consisting of pyridinium, pyrrolium, ammonium, phosphonium, piperidinium, pyrrolidinium, morpholinium, imidazolium, pyrazolium.

According to another exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is preferably one out of the group of ammonium, pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium; or pyridinium, pyrrolium, imidazolium, pyrazolium, or phosphonium.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is one out of the group consisting of pyridinium, pyrrolium, wherein one moiety is bound to the nitrogen atom and/or one to three moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is one out of the group consisting of ammonium and phosphonium, e.g. ammonium, e.g. phosphonium.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is one out of the group consisting of piperidinium, pyrrolidinium and morpholinium, wherein one or two of the one to four moieties is bound to the nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

In another aspect of the method of the present invention the cation is pyridinium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is pyrrolium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is ammonium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is phosphonium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is piperidinium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is pyrrolidinium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is morpholinium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is imidazolium.

In another aspect of the method of the present invention the cation is pyrazolium.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is one out of the group consisting of imidazolium and pyrazolium, wherein a respective one of the one to four moieties is bound to each nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring. For clarity reasons it should be noted that in case of more than one nitrogen atom a first moiety may be bound to a first nitrogen atom and a second moiety may be bound to a second nitrogen atom.

According to an exemplary embodiment of the method the cation is one out of the group consisting of tetramethylammonium, tetraethylammonium, triethylmethylammonium, tetrabutylammonium, tributylmethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, trimethyl-iso-propylammonium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, particularly trimethyl-iso-propylammonium, which may all be used together with  $\text{BH}_4^-$  as an anion.

According to another exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is preferably one out of the group of N-butyl-N-methylpyrrolidinium, N-propyl-N-methylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, N,N-dimethylpyrrolidinium, N-tert.butyl-N-methylpyrrolidinium, N-iso-propyl-N-methylpyrrolidinium, N-iso-propyl-N-ethylpyrrolidinium, N,N-di-iso-propylpyrrolidinium, N-tert.butyl-N-ethylpyrrolidinium, N,N-di-tert.butylpyrrolidinium, N-tert.butyl-N-iso-propylpyrrolidinium, N-butyl-N-methylmorpholinium, N-propyl-N-methylmorpholinium, N-ethyl-N-methylmorpholinium, N,N-dimethylmorpholinium, N-tert.butyl-N-methylmorpholinium, N-iso-propyl-N-methylmorpholinium, N-iso-propyl-N-ethylmorpholinium, N,N-Di-iso-propylmorpholinium, N-tert.butyl-N-ethylmorpholinium, N,N-di-tert.butylmorpholinium, N-tert.butyl-N-iso-propylmorpholinium, N-butyl-N-methylpiperidinium, N-propyl-N-methylpiperidinium, N-ethyl-N-methylpiperidinium, N,N-dimethylpiperidinium, N-tert.butyl-N-methylpiperidinium, N-iso-propyl-N-methylpiperidinium, N-iso-propyl-N-ethylpiperidinium, N,N-di-iso-propylpiperidinium, N-tert.butyl-N-ethylpiperidinium, N,N-di-tert.butylpiperidinium, N-tert.butyl-N-iso-propylpiperidinium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-di-iso-propylammonium, methyl-tri-iso-propylammonium, tetra-iso-propylammonium, trimethyl-tert.-butylammonium, dimethyl-di-tert.-butylammonium, methyl-tri-tert.-butylammonium, tetra-tert.-butylammonium, trimethyl-iso-propylphosphonium, dimethyl-di-iso-propylphosphonium, methyl-tri-iso-propylphosphonium, tetra-iso-propylphosphonium, trimethyl-tert.-butylphosphonium, dimethyl-di-tert.-butylphosphonium, methyl-tri-tert.-butylphosphonium, tetra-tert.-butylphosphonium, which may all be used together with  $\text{BH}_4^-$  as an anion.

According to another exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is preferably one out of the group of N-propyl-N-methylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, N,N-dimethylpyrrolidinium, N-tert.butyl-N-methylpyrrolidinium, N-iso-propyl-N-methylpyrrolidinium, N-butyl-N-methylmorpholinium, N-propyl-N-methylmorpholinium, N-ethyl-N-methylmorpholinium, N,N-dimethylmorpholinium, N-tert.butyl-N-methylmorpholinium, N-iso-propyl-N-methylmorpholinium, N-butyl-N-methylpiperidinium, N-propyl-N-methylpiperidinium, N-ethyl-N-methylpiperidinium, N,N-dimethylpiperidinium, N-tert.butyl-N-methylpiperidinium, N-iso-propyl-N-methylpiperidinium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-di-iso-propylammonium,

trimethyl-tert.-butylammonium, dimethyl-di-tert.-butylammonium, trimethyl-iso-propylphosphonium, dimethyl-di-iso-propylphosphonium, trimethyl-tert.-butylphosphonium, dimethyl-di-tert.-butylphosphonium, which may all be used together with  $\text{BH}_4^-$  as an anion.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is preferably one out of the group of 1-methyl-1-iso-butyl-piperidinium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-n-butyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-diisopentyl-(2-methyl-5-dimethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-tri(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-n-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-iso-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-octyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-(2-ethyl-n-hexyl)-pyrrolidinium, cyclohexyl-dimethyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-ethyl-morpholinium, N,N-dimethyl-pyrrolidinium, trimethyl-isopropyl-ammonium, N-dimethyl-morpholinium, tetraethylammonium, tetramethylammonium, which may all be used together with  $\text{BH}_4^-$  as an anion.

According to another exemplary embodiment of the method of the present invention the cation is preferably one out of the group of ammonium, pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium, such as tetramethylammonium, tetraethylammonium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-n-butyl-2-ethyl-n-hexylammonium, di(iso-pentyl)-5-dimethyl-3-methyl-n-hexyl-methylammonium, tri-(2-ethyl-n-hexyl)-methylammonium, dimethyl-cyclohexyl-2-ethyl-n-hexyl-ammonium, 1,1-dimethyl-pyrrolidinium, 1-methyl-1-n-butyl-pyrrolidinium, 1-methyl-1-iso-butyl-pyrrolidinium, 1-methyl-1-octyl-pyrrolidinium, 1-methyl-1-(2-ethyl-n-hexyl)-pyrrolidinium, 1-methyl-1-ethylmorpholinium, 1,1-dimethyl-morpholinium, 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium, which may all be used together with  $\text{BH}_4^-$  as an anion.

According to an exemplary aspect of the present invention an ionic liquid for storing hydrogen is provided, wherein the ionic liquid comprises a cation and an anion comprising borate, in particular metaborate. The borate may comprise or may consist of B, O and in some cases H-Atoms and may be formed by metaborate or polyborate. In particular, the borate or metaborate may be part of or may form the anion of the ionic liquid. The cation may comprise or may consist of quaternary material, e.g. trimethyl-iso-propylammonium.

Furthermore, the ionic liquid (mixture) may have a predetermined viscosity value, e.g. in water. In particular, the viscosity value may be set, e.g. according to a desired level. According to an exemplary embodiment in a method of the present invention by releasing hydrogen a borate, e.g. metaborate or any compound corresponding to the generic formula  $BOR'$  or  $BOR'R''$ , is formed, wherein  $R'$  and  $R''$  is as defined above. In particular, the metaborate may form the anion of an ionic liquid.

In a process of the present invention preferably the term "borohydride" is used in the broadest possible way, i.e. may particularly denote any molecule, compound, radical or complex which comprises boron and at least one hydrogen atom. That is, every compound which can be written by the generic formula  $BHR'R''R'''$  or  $BH_3X^-$  or  $B_2H_6X^-$ , where  $X^-$  is any anion forming complexes with borane or diborane, may be denoted as borohydride. For example,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  may be hydrogen atoms, or a hydrocarbon of 1 to 10 C-atoms, including e.g. alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, wherein each rest R may be independently substituted by one of the moiety stated above. The cation in a borohydride suitable in a process of the present invention, e.g. for preparing the first ionic liquid, e.g. according to Fig. 1 (101), or recyclization according to Fig. 1 (106), or for use as a separation inducer, includes any appropriate cation, e.g. alkali borohydrides, such as  $NaBH_4$ ,  $KBH_4$ ,  $LiBH_4$ . Preferably the borohydride, e.g. used for preparing the first ionic liquid, recyclization or used as a separation inducer is sodium borohydride ( $NaBH_4$ ).

By providing a borohydride ionic liquid according to the present invention, e.g. the first ionic liquid, an ionic liquid for storing hydrogen and a method of storing hydrogen is provided which may be efficient and/or may provide a secure method of operation. In particular, the borohydride may form together with the cation an ionic liquid enabling an easy and secure handling which may be used as an energy source or energy carrier for cars, for example. In particular, the handling may be similar to common gasoline, since the ionic liquid may also be a liquid as common gasoline. Thus, no pressurized hydrogen or additional carriers like metal hydrides may be necessary, which may only be formed under specific conditions. Therefore, the use of ionic liquids may be more secure since no specific conditions may be necessary or at least the restrictions concerning specific conditions, e.g. temperature range, may be lessened. It should be noted that the viscosity of the ionic liquid

may be decreased by adequate provisions, e.g. by increasing the temperature. The use of such ionic liquids for hydrogen storage may also provide a storing medium which may induce low corrosion in containers or the like used to store the ionic liquid. Thus, it may be possible to omit a corrosion inhibitor.

A suitable phase separation inducer  $A^+B^-$  in a method according to the present invention includes any organic or inorganic salt which strongly coordinates to water and does not react with borohydride, borate or any other compound involved as described above. Such phase separation inducer is also designated herein as “coordinating (organic or inorganic) salt”. By forming hydrogen bonds with the water,  $A^+B^-$  withdraws solvation power of the water from the reaction systems to induce an ion exchange process followed by phase separation (salting out), whereupon the more hydrophobic borohydride anion combines with the more hydrophobic quaternary or protonated organic cation and the more hydrophilic anion  $Y^-$  or any form of borate combines with the more hydrophilic cation, being the counterion of the induced borohydride, see (101) or (106) in Fig. 1 as examples.

$A^+B^-$  includes any salt, that shows a high solubility in water, e.g. 25 g in 100 g water at 20°C and more and/or is hygroscopic.

In one aspect a suitable phase separation inducer  $A^+B^-$  in a method according to the present invention include salts like NaCl,  $Na_2SO_4$ , NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaCH_3CO_2$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ , KCl,  $K_2SO_4$ , KOH,  $K_2CO_3$ ,  $KCH_3CO_2$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ , LiCl,  $LiCH_3CO_2$ ,  $Mg(CH_3CO_2)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(CH_3CO_2)_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4CH_3CO_2$ .

The effect of inducing phase separation by reducing solvation power of water is known in the case of proteins, see e.g. “Interactions between macromolecules and ions: The Hofmeister series; Current Opinion in Chemical Biology 2006, 10:658–663; Yanjie Zhang and Paul S Cremer”. The salts with high power to precipitate proteins described in the Hofmeister Series – but not limited to, are considered to be possibly suitable as phase separation inducer in a method of the present invention. In another aspect a suitable phase separation inducer  $A^+B^-$  in a method according to the present invention include salts with high power to precipitate proteins.



During investigating the present invention surprisingly it turned out, that three types of salts are particularly suitable and especially preferred:

- 1.) The borates, e.g. as exemplified in Fig. 1 (108): In that case  $A^+B^-$  and the borate, e.g. inorganic borate, namely  $NaBO_2$  are identical. If a borohydride other than sodium borohydride is used, a corresponding borate will result, e.g.  $KBO_2$ ,  $LiBO_2$ .
- 2.) The induced borohydride itself, e.g.  $NaBH_4$ ,  $KBH_4$ ,  $LiBH_4$ , such as  $NaBH_4$  as exemplified in Fig. 1 (101) or (106): In that case this borohydride is an excess to the needed borohydride based on the 1:1 stoichiometry.
- 3.) Any additive being part of the formulation, e.g. a stabilizing additive, preferably out of the group of basic salts like alkaline metal hydroxides, alkaline metal carbonates, tetraalkylammonium hydroxides, tetraalkylammonium carbonates, tetraalkylphosphonium hydroxides, tetraalkylphosphonium carbonates, and any kind of alkylcarbonates, especially with identical cation to the cation chosen for the ionic liquid hydrogen storage system.

In another aspect a suitable phase separation inducer  $A^+B^-$  in a method according to the present invention includes borates, borohydrides and stabilizing additives.

In one particular embodiment of the present invention the phase separation inducer is a hydroxide, carbonate, alkylcarbonate, borohydride and/or metaborate, e.g. a borate anion of the second ionic liquid.

In the above described three cases, the phase separation inducer  $A^+B^-$  is a chemical being already part of the chemistry itself or a part of the formulation and therefore no new substance has to be induced and possibly separated.

According to an exemplary embodiment of the method of the present invention the first ionic liquid and/or the second ionic liquid each has a predetermined viscosity value. In particular, the first ionic liquid and the second ionic liquid may have the same viscosity or different viscosity. For example, a first predetermined viscosity value may be associated with the first ionic liquid, while a second predetermined viscosity level may be associated with the second ionic liquid. In particular, the viscosity value may be set, e.g. according to a desired level, e.g. below 100 mPas at room temperature and/or below 2000 mPas at  $-20^\circ\text{C}$ .

According to an exemplary embodiment in a method of the present invention the viscosity level is set to the predetermined viscosity value by adding an additive. In particular, the additive may be adapted to decrease the viscosity, e.g. may be an agent having a lower viscosity than the ionic liquid, i.e. the hydrogen storing liquid. Furthermore, the additive may not react with the ionic liquid and/or a used catalyst. Thus, in general no esters, aldehydes, ketones, carbonic acids may be used beside ones which are sterically inhibited, i.e. aldehydes, ketones or carbonic acids which does not react with the ionic liquid and/or catalyst due to sterically inhibiting may be used for example.

In general, additives may be protective additives, e.g. for protection for corrosion, wear, high pressure, oxidation and/or reduction processes, buffering substances, e.g. for pH level buffering and/or acid capturing agents, complexing agents, emulgators, dispersion mediums, detergents, lubricants, friction modification agents, viscosity modification agents, gelling agents, sealing agents, preservative agents, so-called pour-point additives, foam inhibitors, radical interceptors, and water regulating agents.

In particular, an additive may be used having a low vapor pressure, high boiling point and a low freezing point. Additionally, an additive may be used which can be readily removed out of hydrogen gas, e.g. as a gas phase. The removing may be effected by an adsorbent, e.g. activated charcoal. Furthermore, the used additive may not be solvable in or mixable with water so that it may not be removed during a recycling process.

According to an exemplary embodiment the additive is one out of the group consisting of amide, ether, including cyclic or polyether, acetals, ketals, alcohols, including polyalcohols, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, e.g. butanols, pentanols, hexanols, heptanols, octanols, fatty alcohols, dibutylethers, diethylethers, methyl tert-butyl ethers, ethyl tert-butylethers, 1,2-diethoxyethanes, formaldehyde dimethylacetals, polyethylene glycol dimethylethers of different chain lengths, and polyvinyl alcohols of different chain lengths, water.

According to an exemplary embodiment the method further comprises adding a basic additive to the first ionic liquid and/or the second ionic liquid. That is, an additive may be used having a pH-value of more than 7. In particular, the basic additive may have a stabilizing effect and may also be called stabilizer.

According to an exemplary embodiment of the method the basic, e.g. stabilizing additive is at least one out of the group consisting of alkaline metal hydroxides, alkaline earth metal hydroxides, alkaline metal carbonates, alkaline earth metal carbonates, quaternary tetraalkylammonium hydroxides, quaternary tetraalkylammonium carbonates, quaternary tetraalkylphosphonium hydroxides, quaternary tetraalkylphosphonium carbonates, and alkylcarbonates. In particular, a mixture of more than one of the mentioned basic additives may be used.

Summarizing, according to an exemplary aspect of the present invention a process for storing hydrogen may be provided. The process may form a closed loop and may be based on liquid carrier materials, like ionic liquids. In particular, the liquid carrier may comprise cations, e.g. trimethyl-iso-propylammonium, and anions which may be formed by borohydride and which may carry the stored hydrogen. The cations and anions may form an ionic liquid which may be stable even when in contact with water. However, the stored hydrogen may be released by using water and a respective catalyst, e.g. a transition metal or noble metal like platinum, palladium or rhodium. Under these circumstances the ionic liquid may release the hydrogen while a new ionic liquid may be formed comprising trimethyl-iso-propylammonium and a borate, e.g. metaborate. This new ionic liquid may then be loaded with hydrogen again, e.g. by introducing sodium borohydride into the ionic liquid.

The method of storing hydrogen by using an ionic liquid according to the present invention may provide an efficient and secure way of storing hydrogen. In particular, it may be possible to store a sufficient amount without using high pressure or low temperatures. For example, the use of ionic liquids comprising trimethyl-iso-propylammonium as a cation and metaborate or borohydride as anions may enable the provision of liquid storage media wherein the ionic liquid may be loaded and unloaded with hydrogen in a cycle or recycling process, e.g. by using a liquid ion exchange process. This ionic liquid may provide a sufficiently high storage density of the hydrogen which may be released in a controllable manner by using a catalyst. In general it may be possible to provide a storage medium ensuring a sufficient range for a car, for example. By using an ionic liquid as storage media it may be possible to ensure a high storage capacity per mass and/or a high storage capacity per volume. Additionally, low leakage possibly leading to a high storage security may be

achievable. Furthermore, the described ionic liquids may have a high stability over time with respect to chemical and/or thermal influences and/or may be flame resistant.

In another aspect the present invention provides a ionic liquid comprising a cation selected from 1-methyl-1-iso-butyl-piperidinium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-n-butyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-diisopentyl-(2-methyl-5-dimethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-tri(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-n-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-iso-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-octyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-(2-ethyl-n-hexyl)-pyrrolidinium, cyclohexyl-dimethyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-ethyl-morpholinium, N,N-dimethyl-pyrrolidinium, trimethyl-isopropyl-ammonium, N-dimethyl-morpholinium, tetraethylammonium, tetramethylammonium and a borohydride, e.g. for storing hydrogen, or a borate, in particular metaborate, e.g. useful for preparing a ionic liquid for storing hydrogen.

It has been found that the addition of inorganic borohydride, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  and/or  $\text{LiBH}_4$  to a first ionic liquid as provided by the present invention, e.g. in an amount such that the first ionic liquid remains water miscible after such addition and the second ionic liquid remains water miscible after the release of hydrogen in the presence of the additional borate created, may increase the hydrogen storage capacity of the first ionic liquid.

In another aspect the present invention provides an ionic liquid a for storing, e.g. and releasing hydrogen, the ionic liquid comprising a cation as described above and further comprising an inorganic borohydride, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , and/or  $\text{LiBH}_4$ , and  
A method of storing hydrogen by treating a second ionic liquid which comprises a cation and an anion comprising borate with borohydride, to obtain a first ionic liquid comprising releasable hydrogen, characterized by (i), (ii), (iii) as described above and further characterized in that

- (iv) the first ionic liquid further comprises inorganic borohydride, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , and/or  $\text{LiBH}_4$ , to an extent, that the first ionic liquid remains water miscible and the second ionic liquid after the release of hydrogen remains water miscible.

It is believed that the presence of the organic borohydride resulting from the treatment of an ionic liquid with borohydride may stabilize a first organic liquid comprising inorganic borohydride and thus the hydrogen storage capacity may be enhanced.

Other possible cations may include tetramethylammonium, tetraethylammonium, triethylmethylammonium, tetrabutylammonium, tributylmethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium which may all be used together with  $\text{BH}_4$  as an anion.

### Brief description of the drawings

Fig. 1 schematically illustrates a cycle process for the synthesis (101-104) and the recycling (105-108) of an ionic liquid hydrogen storage based on the trimethyl-isopropyl-ammonium cation:

Fig. 2 schematically shows a catalytic converter comprising a catalyst material.

Fig. 3 schematically shows a container for storing a hydrogen storage medium.

Fig. 4 schematically shows a correlation diagram between melting points of different tetraalkylammonium tetrahydroborates and their size-branching degree.

According to Fig. 1, a water soluble trimethylisopropylammonium salt produced by any quaternization reaction - e.g. a halide made from trimethylamine and 2-halopropane, or preferably a methylcarbonate via the so called carbonate route (preferably because of being free of any corrosive halides, see e.g. WO 2005/021484, WO 2008/052863, WO 2008/052860) – is dissolved together with a borohydride e.g. sodium borohydride and a homogenous aqueous solution (101) is formed.  $\text{Y}^-$  is any anion which is able to form a water soluble salt with the trimethyl-iso-propylammonium cation, preferably  $\text{CH}_3\text{CO}_3^-$ ,  $\text{RCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{RSO}_4^-$ ,  $\text{R}_2\text{PO}_4^-$  with  $\text{R} = \text{C1-C4 alkyl}$ , most preferably  $\text{CH}_3\text{CO}_3^-$ ,  $\text{RCO}_3^-$ . It is preferred to use a limited amount of water, e.g. just the necessary amount to dissolve all components such, that a concentrated solution is formed. A phase separation inducer  $\text{A}^+\text{B}^-$  is added (102):  $\text{A}^+$  is a cation and  $\text{B}^-$  is an anion and  $\text{A}^+\text{B}^-$  is any organic or inorganic salt which strongly coordinates to water and does not react with the borohydride or the quaternary

trimethylisopropylammonium salt. By forming hydrogen bonds with water,  $A^+B^-$  withdraws solvation power of the water from the reaction systems to induce an ion exchange process followed by phase separation (salting out), whereupon the more hydrophobic borohydride anion combines with the trimethylisopropylammonium cation and the more hydrophilic anion  $Y^-$  combines with the sodium cation. After phase separation an aqueous solution of  $A^+B^-$  and  $Na^+Y^-$  (104) can be separated from the desired trimethylisopropylammonium borohydride, which forms a stable, homogenous aqueous solution (103), e.g. a concentration of >50% by weight typically has been found to be stable.

The solution obtained can be contacted with special types of catalysts to form hydrogen gas just in time and quantity needed by controlling the flow through the catalyst-cell (105), e.g. analogously as described in WO 2010/081657.

Trimethyl-iso-propylammonium borohydride ( $TMiPA^+BH_4^-$ ) releases hydrogen according to the equation



theoretically up to 6,8% weight of hydrogen, this corresponds to 5,2% weight of hydrogen including the mass of the 2 equivalents water, in reality somewhat lower due to a needed excess of water to keep the system liquid. In contrast to the procedures of WO 2010/081657 the solution prepared according to the present invention is homogeneous, already contains the water needed for the reaction and reacts with higher kinetic, since only one phase has to contact the catalyst's surface and not two, as is the case with the emulsion described in WO 2010/081657.

After the release of hydrogen the storage material has been converted into its unloaded trimethyl-iso-propylammonium metaborate form and is still in homogenous solution. For the following recycling step (analog to 101-104) a borohydride e.g. sodium borohydride and optionally as less as possible water is added (106) and then phase separation is induced by adding the phase separation inducer  $A^+B^-$ , forming the recycled

trimethylisopropylammonium borohydride solution (107) and a separated solution containing sodium metaborate and the phase separation inducer (108).

Sodium metaborate is a known starting material for the synthesis of sodium borohydride; this procedure (109) therefore closed the overall recycling process.

There are different strategies to proceed as described in the literature, see e.g.

- Park, Eun Hee; Jeong, Seong Uk; Jung, Un Ho; Kim, Sung Hyun; Lee, Jaeyoung; Nam, Suk Woo; Lim, Tae Hoon; Park, Young Jun; Yu, Yong Ho; International Journal of Hydrogen Energy (2007), 32(14), 2982-2987.
- Minkina, Valentina; Barral, Katia; FR 2870534 A1 20051125.
- Cakanyildirim, Cetin; Guru, Metin; International Journal of Hydrogen Energy (2008), 33(17), 4634-4639
- Saitoh, Yasuo; Yoshizaki, Atsuhiko; Ibaraki Kogyo Koto Senmon Gakko Kenkyu Iho (2009), 44, 47-54.
- Saito, Yasuo; Hirata, Keiichi; Ando, Mamoru; Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2010), JP 2010013290 A 20100121
- Cakanyildirim, Cetin; Guerue, Metin; Renewable Energy (2010), 35(9), 1895-1899.
- Kong, Lingyan; Cui, Xinyu; Wu, Jie; Jin, Huazi; Xiong, Tianying; Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2010), CN 101654223 A 20100224.
- Xiong, Tianying; Li, Tiefan; Wu, Jie; Jin, Huazi; Kong, Lingyan; Cui, Xinyu; Lv, Baojun; Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2009), CN 101519188 A 20090902.
- Bliesner, Wayne Thomas; U.S. Pat. Appl. Publ. (2011), US 20110100356 A1 20110505.
- Li, Z. P.; Liu, B. H.; Zhu, J. K.; Morigasaki, N.; Suda, S.; Journal of Alloys and Compounds (2007), 437(1-2), 311-316.
- Liu, Bin Hong; Li, Zhou Peng; Zhu, Jing Ke; Morigasaki, N.; Suda, S.; Energy & Fuels ACS ASAP
- Suda, S.; Morigasaki, N.; Iwase, Y.; Li, Z. P.; Journal of Alloys and Compounds (2005), 404-406 643-647.
- Minkina, Valentina; Barral, Katia; FR 2870534 A1 20051125
- Kojima, Yoshitsugu.; Chuo Kenkyusho R&D Rebyu (2005), 40(2), 31-36.

- Chen, Rui.; WO 2004035464 A2
- Kojima, Yoshitsugu; Haga, Tetsuya; International Journal of Hydrogen Energy (2003), 28(9), 989-993.
- Morigasaki, Nobuto; Tanisawa, Kazuhiro; Li, Zhoupeng; Suda, Seijirau; Kogakuin Daigaku Kenkyu Hokoku (2002), 93 55-59.
- Demirci, U. B.; Akdim, O.; Miele, P.; International Journal of Hydrogen Energy (2009), 34(6), 2638-2645
- Bürchner, Mara; Erle, Anna M.T.; Scherer, Harald; Krossing, Ingo; Chem. Eur. J. (2012), in press; DOI: 10.1002/chem.2011102460.

The overall process is characterized by the controlled switching of the miscibility properties between homogeneous (one phase) and non-homogeneous (more than one phase) state and therefore prevent other costly and time consuming separation steps.

Fig. 2 schematically shows a possible form of a catalytic converter comprising a catalyst material. In general the catalytic converter 200 comprises or substantially consists of a noble metal, e.g. platinum or palladium, and has a high specific surface area and optionally nonporous morphology, e.g. to avoid mass transport problems, in order to facilitate a reaction., e.g. a release of hydrogen. In particular, the catalytic converter is formed of a plurality of small balls or spheres 201 having a diameter of about 1 mm to 2 mm. These spheres are formed to a structure having a hexagonal, cubic or face-centered cubic arrangement of the spheres. In particular, the arrangement should be as dense as possible to increase the surface the catalyst and the ionic liquid come into contact. The plurality of spheres may be sintered to form the catalytic converter 200. The single spheres 201 may be formed by sintering metal powder, wherein the powder particles have a size in the micrometer or nanometer range, e.g. between 1 nm and 50 micrometer, more particular in the range of 10 nm to 5 micrometer. Due to the fact that the catalytic converter comprises a plurality of balls or spheres the catalytic converter may adopt almost any desired form, e.g. may be cut to the desired form.

Fig. 3 schematically shows a container 300 for storing a hydrogen storage medium. In particular, the container 300 comprises an inlet 301, an outlet 302 and a moveable, elastic or



flexible membrane 303 separating two chambers or portions of the container from each other. By using the inlet 301 a hydrogen rich ionic liquid, e.g. trimethyl-iso-propylammonium-BH<sub>4</sub>, may be supplied into the container filling the left chamber 304 in Fig. 3, while the outlet 302 may be used to discharge a hydrogen depleted ionic liquid, e.g. trimethyl-iso-propylammonium-BO<sub>2</sub>, from the right chamber 305 in Fig. 3. Furthermore, the container 300 comprises an output connection 306 arranged in the chamber 304 which is connected to an external housing 307 in which a catalytic converter is arranged. That is in the housing the hydrogen is released from the hydrogen rich ionic liquid and the hydrogen depleted ionic liquid is generated. Furthermore, the housing is connected to an input connection 308 of the container 301 which input connection is arranged in the chamber 305.

The aspects defined above and further aspects of the invention are apparent from the examples of embodiment to be described hereinafter and are explained with reference to these examples of embodiment. It should be noted that features described in connection with one exemplary embodiment or exemplary aspect may be combined with other exemplary embodiments and other exemplary aspects.

## Experiments

### Example 1

#### Synthesis of 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium borohydride.

The synthesis consists of two reactions: alkylation of 1-methylpyrrolidine with 1-bromo-2-methylpropane to obtain 1-methyl-1-*iso*-butylpiperidinium bromide and following ion exchange of the latter with sodium borohydride.

#### Reaction 1: Preparation of 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium bromide.

7.663 g of 1-methylpyrrolidine together with 16.035 g of 1-bromo-2-methylpropane were transferred into a glass reactor with magnetic stirring equipment. The closed reactor was warmed up in the oil bath at 120 °C for 3 days and cooled down. Solid material was obtained, washed with an excess of petrol ether and taken up in isopropanole. From the mixture obtained solvent was removed and the residue obtained was dried at 70 °C under 10 mbar of vacuum for 3 hours.

18.42 g, ca. 92 % of theory, of 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium bromide was obtained.

#### Reaction 2: Preparation of 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium borohydride.

3.8 g of sodium hydroxide was dissolved in 15 g water, resulting in 18.8 g of strongly basic solution. Ca. 3 ml of this solution was added to an aqueous solution of 18.4 g of 1-methyl-1-*iso*-butylpiperidinium bromide in 10 g H<sub>2</sub>O. The rest of the basic solution, was slowly added to 4.7 g of solid sodium borohydride, resulting in homogeneous solution of the latter.

The solution containing sodium borohydride obtained was slowly added to the solution containing 1-methyl-1-*iso*-butylpiperidinium bromide under stirring. After addition, a sharp phase separation took place. The organic phase was collected and washed with 30 g water, resulting in the formation of one single homogeneous phase. To the mixture obtained 6 g of solid sodium hydroxide was added and a second phase (20.8 g) was formed. The latter was collected and dried (100 °C, 10<sup>-2</sup> mm. Hg., 2 hours). 11.9 g, ca. 91 % of theory, of 1-methyl-1-iso-butylpiperidinium borohydride was obtained which contained 4 % hydrogen (determined volumetrically). Theoretical capacity is 5.1 %.

### Example 2

**Synthesis of trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride**

The synthesis consists of two reactions: methylation of dimethyl-*iso*-propylamine with dimethylcarbonate to obtain trimethyl-*iso*-propylammonium methylcarbonate and following ion exchange of the latter with sodium borohydride.

**Reaction 1: Preparation of trimethyl-*iso*-propylammonium methylcarbonate**

1000 g of dimethyl-*iso*-propylamine and 1343.5 g of dimethylcarbonate were dissolved in 1004.37 g of methanol. The mixture obtained was transferred into the high pressure reactor and purged with Ar under constant stirring at room temperature. After 20 min Ar flow was stopped and the temperature was set to 90 °C. After 7 days >99.9 % of conversion was obtained (proof by titration) and 3348 g of 60.3 % solution of trimethyl-*iso*-propylammonium methylcarbonate in methanol was obtained.

To the solution obtained 1600 g of water was added with subsequent methanol removal under vacuum (90 mbar, 60 °C). 3424 g of an aqueous solution with 59.4 % concentration of trimethyl-*iso*-propylammonium methylcarbonate was obtained and was used for further ion exchange reaction.

**Reaction 2: Preparation of trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride.**

207 g of an aqueous solution containing 50 g of sodium hydroxide and 157 g of water, was slowly added to 100 g of solid sodium borohydride under mechanical mixing.

626 g of an aqueous solution containing 30 g of sodium hydroxide and 596 g of water were added to 606.73 g of an aqueous solution (59.4 w. %) of 360.398 g of trimethyl-*iso*-propylammonium methylcarbonate. The solution obtained was slowly added to the solution of sodium borohydride, prepared as stated above.

When both solutions were mixed in the above described way, sharp phase separation occurred. The organic phase (900 g) obtained was collected and mixed with 500 g of water and one homogeneous phase was formed. To the mixture obtained 236.32 g of sodium hydroxide was added to induce phase separation again. Finally, the organic phase (382 g) was collected and dried under vacuum. 187 g of trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride was obtained (corresponding to a yield of 79% of theory) having a hydrogen capacity of 7.4

% (volumetric testing, theoretical capacity is 6.84 %, the compound contains probably some amount of  $\text{NaBH}_4$ ). The preparation procedure described is not optimized.

### Example 3

#### Preparation of trimethyl-*iso*-propylammonium metaborate

30 g of trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride was dissolved in 60 g of water. The solution obtained had a volume of ca. 98-99 ml, *i.e.* a density of ca. 0.9 g/ml. No gas development was observed during this procedure.

To the solution obtained a commercial  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst (1.3 g, 1 weight % Pt, 3.2 mm pellets) was added and strong gas development started. To accelerate gas development, ultrasonic and heat (60 °C) were applied. After gas development had stopped, the catalyst was removed via filtration and to the mixture obtained water was added. 123.9 g (120 ml) of a transparent homogeneous solution containing trimethyl-*iso*-propylammonium metaborate was obtained.

### Example 4

#### Recycling of organic borohydride

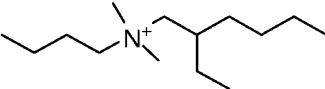
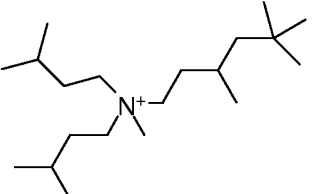
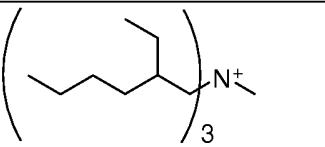
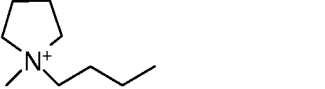

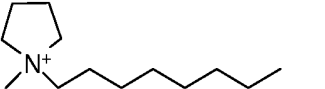
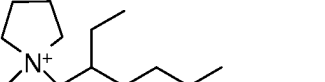
256.3 mmol of trimethyl-*iso*-propylammonium metaborate in aqueous solution, prepared as described in Example 3, was used to prepare trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride via ion exchange with sodium borohydride.

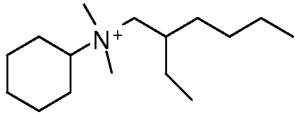
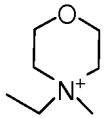
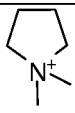
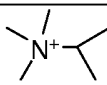
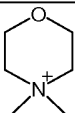
8.02 g of sodium hydroxide was dissolved in 16 g of water. The solution obtained was slowly added to 12.6 g of solid sodium borohydride under mechanical mixing. To the mixture obtained 10 g of water was added and the solution appeared to be homogeneous. The solution obtained was added to the solution containing trimethyl-*iso*-propylammonium metaborate under vigorous stirring and no gas development was observed. Stirring of the mixture obtained was terminated and two phases formed. To the system obtained 5 g of solid sodium hydroxide was added, however, without expected improvement. The phases were separated and the upper phase obtained was added to 30 g of water to form one phase. To the aqueous phase obtained 8.7 g of sodium hydroxide was added and two phases were formed. To the system obtained 3.9 g of sodium hydroxide was added without expected improvement. The upper phase was collected and dried under vacuum ( $10^{-1}$  mm. Hg. at 80 °C for 2 hours). 18 g of trimethyl-*iso*-propylammonium borohydride in the form of a white

solid was obtained, having 7.6 % of hydrogen capacity (volumetric test, theoretical capacity is 6.84 %).

All synthesized product and some commercially available materials of the “Product Table” below were characterized in terms of melting point and decomposition temperature, with the help of standard TGA/DSC analysis under flow of air and the hydrogen storage capacity was measured by gas volumetric analysis. The TGA/DSC instrument from NETZSH (STA 449C Jupiter) was used in determination of melting point and decomposition temperature. The following set of parameters was used: Air flow: 20 ml/min, temperature ramp = 5 °K/min from 30 °C till 1000 °C. The temperature and DSC signals were calibrated before measurements. The so called “correction run” was made with two empty crucibles to minimize the buoyancy effect.

## Product Table

Entry	Cation	Size- branching degree <sup>a</sup>	M.W. Cation [g/mol]	T <sub>melting</sub> , [°C]	Theory <sup>b</sup> H <sub>2</sub> , [% w]	Exp. H <sub>2</sub> , [% w]
2		30	214,36	48	3,5	2,1
3		56	298,56	0	2,6	2,6
4		52	353,66	52	2,2	1,6
5		22	142,26	162	5,1	5,2
6		22	142,26	131	5,1	4,0
7		30	198,36	111	3,8	2,0
8		30	198,36	69	3,8	1,1

Entry	Cation	Size- branching degree <sup>a</sup>	M.W. Cation [g/mol]	T <sub>melting</sub> , [°C]	Theory <sup>b</sup> H <sub>2</sub> , [% w]	Exp. H <sub>2</sub> , [% w]
9		36	240,46	78	3,1	2,0
10		20	130,20	124	5,5	5,4
11		16	100,18	>170	7,0	6,2
12		14	102,19	>210	6,8	6,98
13		18	116,18	-	6,11	6,14
14	N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	18	130,25	104	5,51	5,47
15	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	10	74,05	168	8,99	8,93

<sup>a</sup>The size-branching degree was defined as  $1 \cdot C_1 + 2 \cdot C_2 + 3 \cdot C_3 + 6 \cdot C_4$ , where  $C_1$  – number of primary carbon atoms,  $C_2$  – number of secondary carbon atoms,  $C_3$  – number of tertiary carbon atoms and  $C_4$  – number of quaternary carbon atom. Please note, that the heteroatoms were considered as carbon atoms for convenience.

<sup>b</sup>After  $Q^+BH_4^- + 2H_2O \rightarrow Q^+BO_2^- + 4H_2$ ,  $Q^+$  denoting the corresponding cation, 2 moles of water not included.

## Claims

1. Method of storing hydrogen by treating a second ionic liquid which comprises a cation and an anion comprising borate with borohydride, to obtain a first ionic liquid comprising releasable hydrogen, characterized in that
  - (i) the first and the second ionic liquid both are water miscible,
  - (ii) the first ionic liquid is separated, particularly is salted out, from solution in water by adding a phase separation inducer, and
  - (iii) the second ionic liquid is obtained by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid under use of water optionally in the presence a catalyst; and optionally
  - (iv) the first ionic liquid further comprises inorganic borohydride, in particular  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  and/or  $\text{LiBH}_4$ , to an extent that the first ionic liquid remains water miscible and the second ionic liquid after the release of hydrogen remains water miscible.
2. Method according to claim 1, wherein the cation is a quaternary or protonated cation, in particular a quaternary cation.
3. Method according any one of claims 1 or 2, wherein the cation comprises one to four moieties out of the group consisting of hydrogen, C1-C8-alkyl, C2-C8-alkenyl, C2-C8-alkinyl, C3-C8-cycloalkyl, C3-C8- cycloalkenyl, C5-C6-aryl, and C5-C6-heteroaryl.
4. Method according to any one of claims 1 or 2, wherein the cation is selected from pyridinium, pyrrolium, ammonium, phosphonium, piperidinium, pyrrolidinium, morpholinium, imidazolium, pyrazolium, in particular ammonium, pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium, in particular phosphonium, in particular pyridinium, pyrrolium, imidazolium, pyrazolium.
5. Method according to any one of claims 1 to 4, wherein the phase separation inducer is a hydroxide, carbonate, alkylcarbonate, borohydride and/or metaborate.
6. Method according to any one of claims 1 to 5, wherein the phase separation inducer comprises the same cation which is comprised in the second ionic liquid.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, wherein the phase separation inducer comprises a borate anion of the second ionic liquid.
8. Method according to any one of the claims 1 to 7, wherein the catalyst is a transition metal and/or a noble metal, particularly forming a microcrystalline or nanocrystalline structure.
9. Method according to any one of the claims 1 to 8, wherein by the releasing of the hydrogen a borate is formed.
10. Method according to any one of the claims 1 to 9, wherein the first ionic liquid and/or the second ionic liquid has a predetermined viscosity value.
11. Method according to claim 10, wherein the viscosity level is set to the predetermined viscosity value by adding an additive.
12. Method according to claim 11, wherein the additive is out of the group consisting of: amide, ether, including cyclic or polyether, acetals, ketals, alcohols, including polyalcohols, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, dibutylethers, diethylethers, methyl tert-butyl ethers, ethyl tert-butylethers, 1,2-diethoxyethanes, formaldehyde dimethylacetals, polyethylene glycol dimethylethers, polyvinyl alcohols and water.
13. Method according to any one of the claims 1 to 12, further comprising adding a basic additive to the first ionic liquid and/or the second ionic liquid.
14. An ionic liquid comprising a cation selected from 1-methyl-1-iso-butyl-piperidinium, trimethyl-iso-propylammonium, dimethyl-n-butyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-diisopentyl-(2-methyl-5-dimethyl-n-hexyl)-ammonium, methyl-tri(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-n-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-iso-butyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-octyl-pyrrolidinium, N-methyl-N-(2-ethyl-n-hexyl)-pyrrolidinium, cyclohexyl-



dimethyl-(2-ethyl-n-hexyl)-ammonium, N-methyl-N-ethyl-morpholinium, N,N-dimethyl-pyrrolidinium, trimethyl-isopropyl-ammonium, N-dimethyl-morpholinium, tetraethylammonium, tetramethylammonium and a borohydride for storing hydrogen, or a borate, in particular metaborate, and optionally further comprising additional inorganic borohydride, in particular  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , and/or  $\text{LiBH}_4$ , optionally further comprising an additive.

15. A process for the preparation of an first ionic liquid comprising releasable hydrogen, characterized in, that
  - (a) an aqueous solution of a starting salt comprising the cation of said ionic liquid and a starting anion selected from halogen, a carbonate of formula  $\text{RCO}_3^-$ , a phosphate of formula  $\text{R}_2\text{PO}_3^-$ , a sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), in particular of formula  $\text{RSO}_4^-$ , wherein R is C1 to C6 alkyl, is reacted with an inorganic borohydride to obtain a homogeneous aqueous solution,
  - (b) treating the homogeneous aqueous solution of step (a) with a phase separation inducer whereupon a salt comprising the cation from the inorganic borohydride and the starting anion from the starting salt used, optionally in combination with the phase separation inducer separates from the water containing ionic liquid,
  - (c) separating the phases formed in (b) and isolating the first ionic water containing liquid from the phase which comprises the salt obtained in (b).

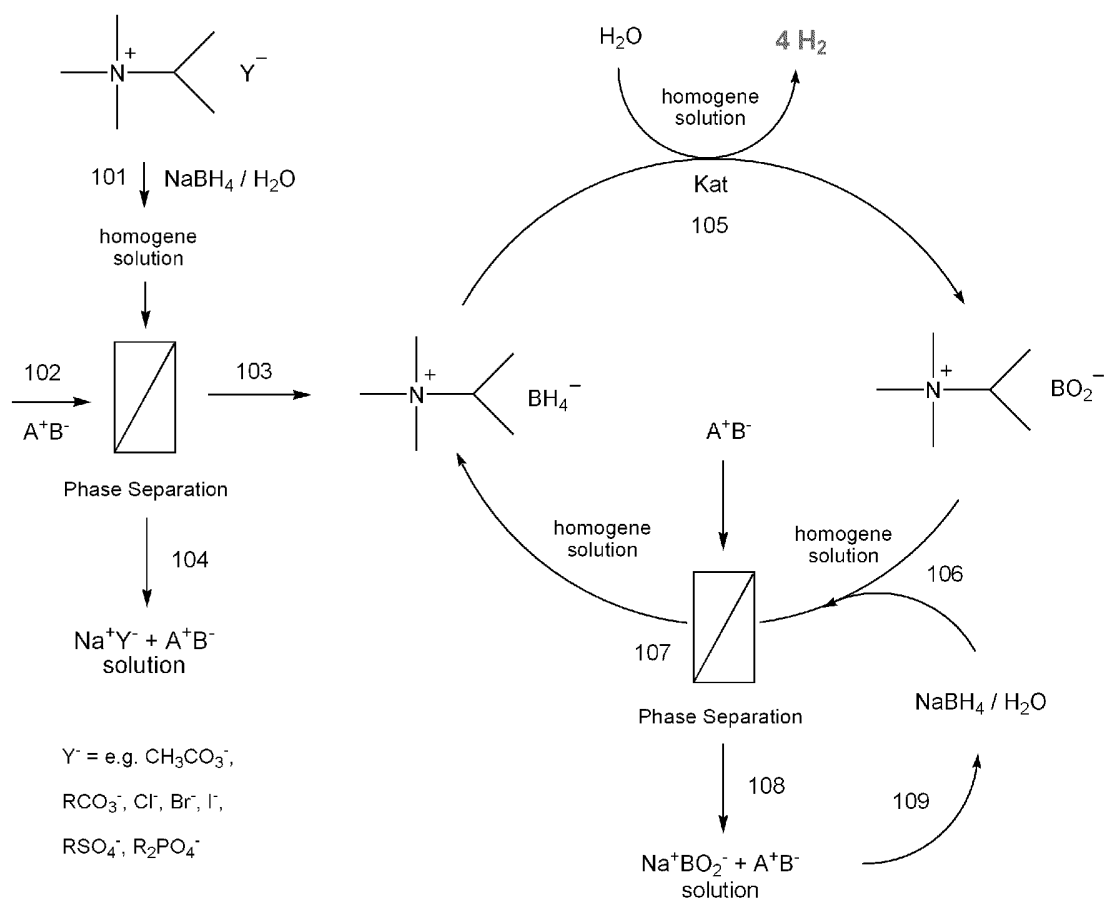


Fig. 1

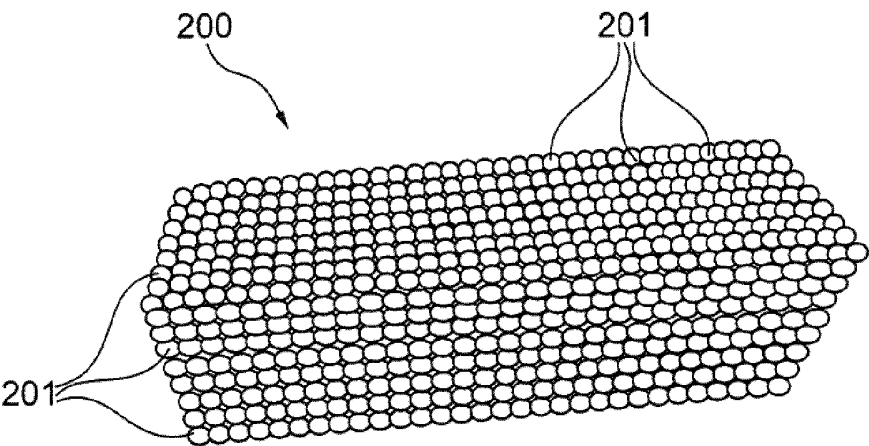


Fig. 2

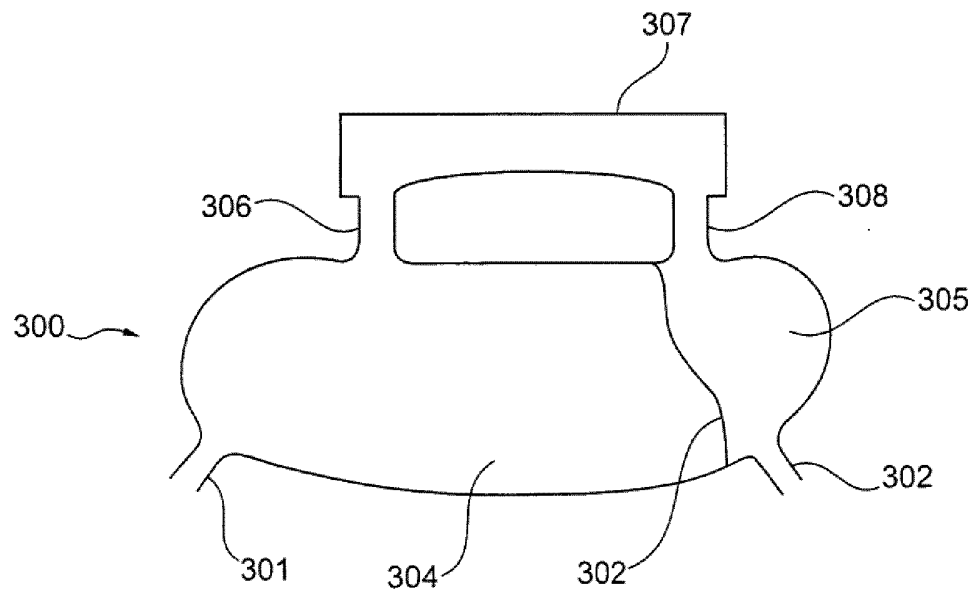


Fig. 3

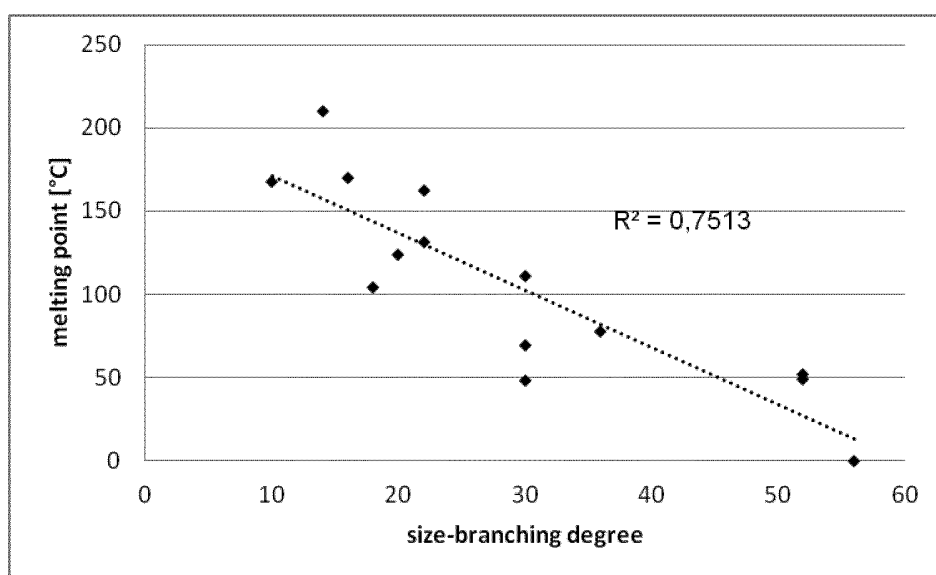


Fig. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

488

International application No

PCT/EP2012/076305

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B3/06 C07C211/63 C07C209/00 C01B3/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2010/081657 A1 (VTU HOLDING GMBH [AT]; KALB ROLAND [AT]) 22 July 2010 (2010-07-22) cited in the application page 13, line 4 - page 15, line 3; claims 1-18; figure 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2013

Date of mailing of the international search report

28/02/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engelen, Karen

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ONG S P ET AL: "Investigation of the Effect of Functional Group Substitutions on the Gas-Phase Electron Affinities and Ionization Energies of Room-Temperature Ionic Liquids Ions using Density Functional Theory", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 55, no. 11, 15 April 2010 (2010-04-15), pages 3804-3811, XP026978449, ISSN: 0013-4686 [retrieved on 2010-02-10] the whole document	14
X	----- WO 2011/139708 A2 (TOYOTA ENG & MFG NORTH AMERICA [US]; MOHTADI RANA F [US]; SIVASUBRAMAN) 10 November 2011 (2011-11-10) paragraph [0016]; claims 1,4,6,9-12	14
X	----- EP 1 640 654 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 29 March 2006 (2006-03-29) paragraph [0030]; claims 1,10,15	14
X	----- EP 1 726 593 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 29 November 2006 (2006-11-29) example 7	14
X	----- US 2010/015040 A1 (KIM CHANG SOO [KR] ET AL) 21 January 2010 (2010-01-21) claim 4	14
X	----- WO 2009/101201 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]; NOETH HEINRICH [DE]; WIETELMANN ULRICH [DE]) 20 August 2009 (2009-08-20) claims 1-14	14
X	----- US 2007/097598 A1 (SIGGEL ALFRED [DE] ET AL) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraph [0039]	14
X	----- US 6 489 374 B1 (BAUDIN GISILE [CH] ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) column 21, line 64	14
X	----- US 6 002 044 A (YAMADA MORIHIKO [JP] ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) column 5, line 35 - line 42	14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076305

490

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010081657	A1	22-07-2010	AU 2010205941 A1 14-07-2011
		CA 2748923 A1 22-07-2010	
		CN 102307805 A 04-01-2012	
		EA 201101062 A1 28-02-2012	
		EP 2376371 A1 19-10-2011	
		JP 2012515134 A 05-07-2012	
		KR 20110120869 A 04-11-2011	
		US 2012027669 A1 02-02-2012	
		WO 2010081657 A1 22-07-2010	
WO 2011139708	A2	10-11-2011	US 2011280797 A1 17-11-2011
		WO 2011139708 A2 10-11-2011	
EP 1640654	A1	29-03-2006	CN 1789783 A 21-06-2006
		EP 1640654 A1 29-03-2006	
		JP 4648145 B2 09-03-2011	
		JP 2006150346 A 15-06-2006	
		KR 20060051581 A 19-05-2006	
		TW I290731 B 01-12-2007	
		US 2006060818 A1 23-03-2006	
		US 2009272938 A1 05-11-2009	
EP 1726593	A1	29-11-2006	AT 340799 T 15-10-2006
		AT 368044 T 15-08-2007	
		AT 368045 T 15-08-2007	
		CA 2515856 A1 26-08-2004	
		CA 2771069 A1 26-08-2004	
		CN 1751053 A 22-03-2006	
		CN 101108759 A 23-01-2008	
		CN 101108861 A 23-01-2008	
		DE 10306617 A1 26-08-2004	
		EP 1592696 A1 09-11-2005	
		EP 1726593 A1 29-11-2006	
		EP 1726594 A1 29-11-2006	
		ES 2271837 T3 16-04-2007	
		JP 4718438 B2 06-07-2011	
		JP 2006517546 A 27-07-2006	
		KR 20050100685 A 19-10-2005	
		KR 20100130645 A 13-12-2010	
		KR 20110110873 A 07-10-2011	
		KR 20120081640 A 19-07-2012	
		RU 2337912 C2 10-11-2008	
		US 2006222584 A1 05-10-2006	
		WO 2004072089 A1 26-08-2004	
US 2010015040	A1	21-01-2010	KR 100831093 B1 22-05-2008
		US 2010015040 A1 21-01-2010	
		WO 2008123651 A1 16-10-2008	
WO 2009101201	A2	20-08-2009	DE 102009000881 A1 20-01-2011
		WO 2009101201 A2 20-08-2009	
US 2007097598	A1	03-05-2007	AU 2003279337 A1 25-05-2004
		CN 1745058 A 08-03-2006	
		CN 101941910 A 12-01-2011	
		DE 10250808 B3 08-04-2004	
		EP 1562890 A1 17-08-2005	
		JP 4624106 B2 02-02-2011	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076305

491

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		JP 2006505120 A	09-02-2006	
		KR 20050071631 A	07-07-2005	
		US 2007097598 A1	03-05-2007	
		WO 2004039761 A1	13-05-2004	
-----				
US 6489374	B1	03-12-2002	AU 5620499 A	14-03-2000
			DE 59903270 D1	05-12-2002
			EP 1105368 A1	13-06-2001
			JP 2002523393 A	30-07-2002
			US 6489374 B1	03-12-2002
			WO 0010964 A1	02-03-2000
-----				
US 6002044	A	14-12-1999	AT 240338 T	15-05-2003
			CA 2253986 A1	12-05-1999
			CN 1223263 A	21-07-1999
			DE 69814572 D1	18-06-2003
			DE 69814572 T2	08-04-2004
			EP 0922708 A2	16-06-1999
			TW 461893 B	01-11-2001
			US 6002044 A	14-12-1999
-----				



**3.4.15 Patent: Ionic liquids for Cooling in High Temperature Environments**

R. Kalb, *WO2013113461*; pending in RU, PH, PE, MX, JP, IN, HK, EP, CN, CL; granted in KR, CA, AU, US

R. Kalb invented the claimed cooling medium; he designed and selected all of the ionic liquids to be synthesized and investigated; he leaded and supervised all chemical experimental work and performed major parts of it as well; he performed the evaluation and interpretation of the chemical results and wrote the manuscript as well. His overall contribution is about 90%.



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property

Organization

International Bureau



WIPO | PCT



(10) International Publication Number

**WO 2013/113461 A1**(43) International Publication Date  
8 August 2013 (08.08.2013)

(51) International Patent Classification:

*C09K 5/10* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2012/077010

(22) International Filing Date:

28 December 2012 (28.12.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

12153670.0 2 February 2012 (02.02.2012) EP

(71) Applicant: **VTU HOLDING GMBH** [AT/AT]; Parkring  
18, A-8074 Grambach (AT).(72) Inventor: **KALB, Roland**; Gösser Str. 44/I/7, A-8700  
Leoben (AT).(74) Agent: **SCHWARZ, Albin**; Schwarz & Partner, Wip-  
plingerstrasse 30, A-1010 Wien (AT).(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM,AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

**WO 2013/113461 A1**

(54) Title: IONIC LIQUIDS FOR COOLING IN HIGH TEMPERATURE ENVIRONMENT

(57) Abstract: Cooling medium comprising an ionic liquid with a hydrogen content of 0% to 8.5% by weight and its use.

## **Ionic Liquids for cooling in high temperature environment**

The present invention relates to ionic liquids which are useful for cooling in high temperature environment.

According to generally accepted literature an ionic liquid is a salt in the liquid state, more particularly a melt of a low melting salt, e.g. with a melting point equal or below 100°C (see e.g. Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); „Ionic Liquids in Synthesis“, Wiley-VCH 2008; ISBN 978-3-527-31239-9). However, it is to note that the melting temperature of  $\leq 100^\circ\text{C}$  is chosen arbitrarily.

Such ionic liquids may exhibit some very interesting characteristics, e.g. having a very low, virtually non measurable vapor pressure, a large liquidus range, good electrical conductivity and interesting solvation characteristics. These characteristics make ionic liquids prone for several applications, e.g. as solvents (for example, in organic or inorganic synthesis, transition metal catalysis, biocatalysis, multiphase reactions, photochemistry, polymer synthesis, and nanotechnology), extracting agent (e.g. liquid-liquid or liquid gaseous extraction, sulphur removal during crude oil processing, removal of heavy metals during water processing and liquid membrane extraction), electrolytes (for example, in batteries, fuel cells, capacitors, solar cells, sensors, electroplating, electrochemical metal processing, electrochemical synthesis, and nanotechnology), lubricants, gels, reagents for organic synthesis, in the so-called "green chemistry" (e.g. as replacement for volatile organic compounds), antistatic additives, specific applications in chemical analysis (e.g. gas chromatography, mass spectroscopy, capillary zone electrophoresis), liquid crystals, for storing and releasing hydrogen, as thermofluids, e.g. as cooling medium, etc..

In US 2009/314460 a process for strip casting is described using a travelling mould which is cooled by a liquid coolant, wherein the coolant is liquid metal or ionic liquid wherein ionic liquids are defined as a group of salts composed of organic cations and mostly inorganic anions which generally have a melting point below 100°C.

In WO 2010/136403 ionic liquids for use as a cooling medium are disclosed. It is described that ionic liquids are exclusively composed from ions (cations and anions) and are salts that are liquid at temperatures below 100°C without the salts being dissolved in a solvent such as water. Cations according to WO 2010/136403 include imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, guanidinium, uronium, thiouronium, piperidinium, morpholinium, phosphonium or ammonium, which cations additionally can be alkylated and anions include sulfates, phosphates, halides, fluorinated anions such as tetrafluoroborate, hexafluoroborate, trifluoroacetate, trifluoromethanesulfonate and hexafluorophosphate, sulfonates, phosphinates or tosylates.

It is known that ionic liquids do have virtually no vapor pressure and are therefore generally non flammable below their high thermal decomposition point of up to 300°C and even more. When heated up above their thermal decomposition temperature, however, they form gaseous, molecular decomposition products, which are flammable. In combustion experiments it can be seen, that a typical ionic liquid starts to burn after the bulk phase has reached the flashpoint temperature and that in many cases the combustion only continues, if a quite high input of external heat from a heat source is given. This is in contrast to conventional, molecular liquids: E.g. mineral oil can be ignited at temperatures of approx. 80 to 100°C, which is far below its thermal decomposition point, because mineral oil does have a vapor pressure and forms a flammable gas phase at this temperatures. As described in WO2010136403A1, ionic liquids do not form a highly explosive mixture of hydrogen and oxygen (detonating gas or oxyhydrogen gas) when in contact with hot (reducing) surfaces or hot (reducing) melts at temperatures above approx. 500°C. That is in contrast to water, which still is widely used as cooling agent. Drawbacks of ionic liquids in contrast to water may be the higher viscosity in the range of typically some 10 to some 100 mPas at 20°C and a specific heat capacity of approx. 50 to 75% of water.

In summary, ionic liquid cooling media generally are superior to water or thermo oils as cooling agents in terms of safety. However, if ionic liquids are heated above their thermal decomposition point, they still form flammable or non flammable gaseous products, which will lead to an increase or even hazardous increase of pressure in a closed cooling system. In

the case of an accidental efflux by e.g. disruption of a pipe into e.g. a molten metal it will cause heavy sputtering or even minor explosions.

It is a task of the present invention to reduce or even overcome the formation of gaseous decomposition products in ionic liquid cooling media to prevent the drawbacks described above.

According to the present invention it was found unexpectedly, that cooling media comprising ionic liquids with 8,5 weight% of hydrogen or less, show much lower, or even practically no sputtering or explosive reaction behavior in contrast to ionic liquids (and other cooling media) with higher hydrogen content. The term "hydrogen" denotes hydrogen atoms bound to other atoms e.g. carbon atoms, being part of the ionic liquids anions or cations or being part of ionic or molecular byproducts or additives, but not gaseous hydrogen. The content of carbon atoms or other atoms forming volatile combustion products like sulfur, nitrogen, fluorine or chlorine seems to be of less importance as was found by experimental investigations.

In one aspect the present invention provides a cooling medium, e.g. for the application in high temperature environment, comprising an ionic liquid with a hydrogen content of 0% to 8.5%, such as 0% to 7% by weight, e.g. 0% to 6.5 % by weight.

A cooling medium provided by the present invention is herein also designated as "cooling medium of (according to) the present invention". A cooling medium comprising an ionic liquid may be a cooling medium consisting of an ionic liquid. An ionic liquid provided by the present invention as a cooling medium is herein also designated as "ionic liquid of (according to) the present invention".

The term "ionic liquid" as used herein, e.g. in a process of the present invention, includes salts with melting temperatures of up to 250°C, e.g.  $\leq 100^\circ\text{C}$  and  $> 100^\circ\text{C}$ , but  $\leq 250^\circ\text{C}$ ; preferably  $\leq 100^\circ\text{C}$  and more preferably less than room temperature.



The term "ionic liquid" as used herein, further includes all liquid organic salts and mixtures of salts consisting of inorganic cations and organic anions or inorganic anions. Moreover additional salts with inorganic cation and organic or inorganic anion can be dissolved in the ionic liquid, containing but definitely not limited to the identical anion or identical anions as found in the basic ionic liquid. Moreover, additives may be dissolved in the ionic liquid, e.g. small amounts thereof, such as flame retardants.

In a further aspect the present invention provides a cooling medium according to the present invention, further comprising dissolved salts with inorganic cations and organic or inorganic anions, and/or dissolved flame retardants.

The chemical nature of cations and anions which form the ionic liquid in a cooling medium according to the present invention is less important. Appropriate cations and anions are such which form ionic liquids having a hydrogen content of not more than 8.5%, e.g. 0% to 8.5%.

In the following the term "moieties" denote alkyl, perfluorated alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, aralkyl or heteroaryl groups having 1 to 8 carbon atoms, such as C1-C4-alkyl, C2-C4-alkenyl, C2-C4-alkynyl, phenyl, benzyl or heteroaryl, preferably alkyl. For clarity reasons it should be mentioned that in this application the term C1-C4-alkyl or similar terms is an abbreviatory notation for C1-alkyl (methyl), C2-alkyl (ethyl), ..., C4-alkyl (n-butyl, isobutyl, tert-butyl) or similar terms. In general branched chains are preferred, having found to be superior over linear chains.

In an ionic liquid according to the present invention preferably the cation is selected from imidazolium, benzimidazolium or phosphonium, optionally and preferably being substituted by C1 to C4 alkyl, e.g. including 1,3-dialkylimidazolium, 1,2,3-trialkylimidazolium, 1,3-dialkylbenzimidazolium, 1,2,3-trialkylbenzimidazolium, tetraalkylphosphonium cations, wherein preferably alkyl independently is C1 to C4 alkyl.

According to an exemplary embodiment of the present invention the cation is a quaternary ammonium, phosphonium, pyridinium, pyrrolium, piperidinium, pyrrolidinium, morpholinium, (benz)imidazolium or pyrazolium

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is a quaternary ammonium or a quaternary phosphonium cation. According to another exemplary embodiment of the method the cation comprises one to four moieties as described above.

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is one out of the group consisting of pyridinium, pyrrolium, e.g. wherein one moiety is bound to the nitrogen atom and/or one to three moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is one out of the group consisting of piperidinium, pyrrolidinium and morpholinium, e.g. wherein one or two moieties are bound to the nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring.

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is one out of the group consisting of (benz)imidazolium and pyrazolium, e.g. wherein a respective one of the one to four moieties is bound to each nitrogen atom and/or one to three of the one to four moieties are bound to carbon atoms of the carbon ring. For clarity reasons it should be noted that in case of more than one nitrogen atom a first moiety may be bound to a first nitrogen atom and a second moiety may be bound to a second nitrogen atom.

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is preferably one out of the group consisting of tetramethylammonium, tetraethylammonium, triethylmethylammonium, tetrabutylammonium, tributylmethylammonium, 1,3-dimethylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-propyl-3-methylimidazolium, 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium, 1,3-dimethylbenzimidazolium, 1-butyl-3-methylbenzimidazolium, 1,2,3-trimethylbenzimidazolium, 1-ethyl-3-methylbenzimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylbenzimidazolium, and 1-butyl-2,3-dimethylbenzimidazolium, 1-propyl-3-methylbenzimidazolium, 1-propyl-2,3-dimethylbenzimidazolium.

According to another exemplary embodiment of the present invention the cation is preferably one out of the group of N-Butyl-N-Methylpyrrolidinium, N-Propyl-N-Methylpyrrolidinium, N-Ethyl-N-Methylpyrrolidinium, N,N-Dimethylpyrrolidinium, N-tert.Butyl-N-Methylpyrrolidinium, N-iso-Propyl-N-Methylpyrrolidinium, N-iso-Propyl-N-Ethylpyrrolidinium, N,N-Di-iso-Propylpyrrolidinium, N-tert.Butyl-N-Ethylpyrrolidinium, N-Butyl-N-Methylmorpholinium, N-Propyl-N-Methylmorpholinium, N-Ethyl-N-Methylmorpholinium, N,N-Dimethylmorpholinium, N-tert.Butyl-N-Methylmorpholinium, N-iso-Propyl-N-Methylmorpholinium, N-iso-Propyl-N-Ethylmorpholinium, N,N-Di-iso-Propylmorpholinium, N-tert.Butyl-N-Ethylmorpholinium, N-Butyl-N-Methylpiperidinium, N-Propyl-N-Methylpiperidinium, N-Ethyl-N-Methylpiperidinium, N,N-Dimethylpiperidinium, N-tert.Butyl-N-Methylpiperidinium, N-iso-Propyl-N-Methylpiperidinium, N-iso-Propyl-N-Ethylpiperidinium, N,N-Di-iso-Propylpiperidinium, N-tert.Butyl-N-Ethylpiperidinium, Trimethyl-iso-Propylammonium, Dimethyl-di-iso-Propylammonium, Methyl-tri-iso-Propylammonium, Trimethyl-tert.-Butylammonium, Dimethyl-di-tert.-Butylammonium, Methyl-tri-tert.-Butylammonium, Trimethyl-iso-Propylphosphonium, Dimethyl-di-iso-Propylphosphonium, Methyl-tri-iso-Propylphosphonium, Trimethyl-tert.-Butylphosphonium, Dimethyl-di-tert.-Butylphosphonium, Methyl-tri-tert.-Butylphosphonium.

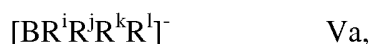
In another aspect the present invention provides a cooling medium according to the present invention, wherein the cation of the ionic liquid is selected from imidazolium, e.g. C1-C6 alky-imidazolium, such as 1-ethyl- or 1-butylimidazolium, wherein the imidazolyl ring optionally is substituted by alkyl, e.g. C1-C4 alkyl, such as methyl.

In another aspect the present invention provides a cooling medium according to the present invention, wherein the cation of the ionic liquid is selected from imidazolium, benzimidazolium or phosphonium, optionally independently substituted by C1 to C4 alkyl, perfluoro C1 to C4 alkyl and/or by cyano, e.g. one or more cyano groups.

Anions in a ionic liquid according to the present invention include anions common in ionic liquid chemistry. Preferably the chemical formula of the anion contains 3 or less hydrogen atoms, more preferably the anions are completely hydrogen free. Preferably the anions

comprise hetero elements, such as halogen, O, N, S, Si, B, P, a metallic element, such as Fe, Sb, Sn, Cu, Mo, Al, Zn, Co, Ni, Mn, W, V or Ti; these hetero elements may form (but are not limited to) complex anions with each other, e.g. the metallic elements listed above with halogen,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  or O-containing ligands, or any other hydrogen-free ligand.

Appropriate anions include e.g. fluoride; chloride; bromide; thiocyanate; dicyanamide; hexafluorophosphate; sulfate; phosphate; hydrogen phosphate; dihydrogen phosphate; phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$ , hydrogen phosphonate  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ; sulfamate  $\text{H}_2\text{N-SO}_3^-$ , methanesulfonate, dimethylphosphate, dimethylphosphonate, diethylphosphate, diethylphosphonate, tetrafluoroborate, trifluormethanesulfonate, trifluoroacetate, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tris(trifluoromethylsulfonyl)methide, fluorous alkyl phosphate, e.g. tris(pentafluorethyl)trifluorophosphate, methylsulfate, ethylsulfate, tetracyanoborate, carboranes, alkyl-spiroborates e.g. bis(oxalato)borate or bis(malonato)borate, tetra-substituted borate, e.g. of formula



wherein  $\text{R}^i$  to  $\text{R}^l$ , independently of each other, are fluorine or an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residues, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, optionally comprising one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen; organic sulfonate, e.g. of formula



wherein  $\text{R}^m$  is an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, optionally comprising one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen; organic sulfate, e.g. of formula



wherein  $\text{R}^m$  is an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms,

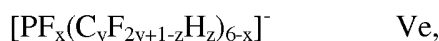
optionally comprising one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen;

carboxylate, e.g. of formula



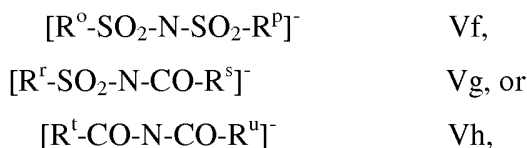
wherein  $\text{R}^n$  is an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally comprises one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen;

(fluoroalkyl)fluorophosphate e.g. of formula



wherein  $1 \leq x \leq 6$ ,  $1 \leq y \leq 8$  and  $0 \leq z \leq 2y+1$ ;

imide of formulae



wherein  $\text{R}^o$  to  $\text{R}^u$  independently of each other are fluorine or an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally comprises one or more heteroatoms and/or optionally is substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen;

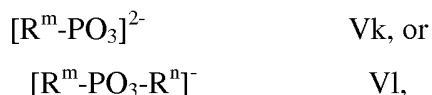
organic phosphate of formula



wherein  $\text{R}^m$  is an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally comprises one or more heteroatoms and/or which optionally is substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen; and wherein  $\text{R}^n$  is hydrogen or an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally

comprises one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen free functional groups or halogen;

organic phosphonate of formula



wherein  $\text{R}^m$  is an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally comprises one or more heteroatoms and/or optionally is substituted by one or more hydrogen free functional groups or halogen;

and wherein  $\text{R}^n$  is hydrogen or an organic, inorganic, aliphatic or perfluorinated aliphatic, aromatic, heteroaromatic or perfluorinated aromatic or heteroaromatic residue, e.g. aliphatic residues comprising 1 to 4, aromatic or heteroaromatic residues comprising 5 to 10 carbon atoms, which optionally comprises one or more heteroatoms and/or optionally substituted by one or more hydrogen-free functional groups or halogen.

In a preferred embodiment of the present invention an anion includes sulfates, phosphates, sulfonates, borates, halides, e.g. fluorides such as  $\text{SiF}_6$ , tetrafluoroborates, or chlorides, e.g. tetrachloroferrate-(III), which anions optionally are alkylated, e.g. by C1-C8 alkyl, including halogenated C1-C8 alkyl, such as trifluoromethyl, or arylated, e.g. by phenyl groups, e.g. including C1-C4 alkylsulfates, such as methylsulfate, ethylsulfate, C1-C6 dialkylphosphates, such as diethylphosphate, C1-C4 alkylsulfonates wherein alkyl optionally is halogenated, e.g. fluorinated, such as methansulfonate, trifluoromethansulfonate,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , halogenated, e.g. fluorinated borates, e.g. tetrafluoroborate, arylated phosphates, e.g. triphenylphosphate, ferrates, such as tetrachloroferrate-(III); e.g. diethylphosphate, triphenylphosphate, methansulfonate, trifluoromethansulfonate, methylsulfate, ethylsulfate,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , tetrachloroferrate-(III) and/or tetrafluoroborate.

Ionic liquids according to the present invention may be prepared as appropriate, e.g. according, e.g. analogously to a known method, e.g. as described in prior art. Processes for the preparation of ionic liquids are known e.g. from Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); „Ionic Liquids in Synthesis“, Wiley-VCH 2008; ISBN 978-3-527-31239-9;

Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); „Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry“, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891 and numerous references cited therein.

It was found that ionic liquids according to the present invention have a high flash point. In another aspect the present invention provides a cooling medium according to the present invention wherein the ionic liquid has a flash point of at least 200°C, such as 250°C, determined according to DIN ISO 2592.

Preferably, a ionic liquid according to the present invention has a low melting point, e.g. from -20°C and below to 40°C.

In another aspect the present invention provides a cooling medium according to the present invention, wherein the ionic liquid has a melting point from 40°C and below, such as 20°C and below, e.g. 0°C and below, such as -20°C and below.

A cooling medium of the present invention comprising ionic liquids with low hydrogen content is particularly useful in terms of safe use because of low reactivity, low flame volume and low explosiveness in a high temperature environment, especially when getting in contact with high temperature melts or surfaces.

A cooling medium of the present invention is particularly useful for the following applications:

- Cooling of technical devices in high temperature environments (500°C – 2000°C) as a replacement of water or water-based cooling fluids or as a replacement of cooling fluids based on organic liquids – so called thermo oils - e.g. paraffins and naphthens, mineral oils, alkyl-benzenes, benzyl- and dibenzyltoluenes, biphenyls, diphenylethers, terphenyls, partially hydrogenated terphenyls, quaterphenyles, triarylethers, alkylnaphthalines, polyalkylenglykoles, high boiling esters, silicon oils, in order to prevent the formation of explosive decomposition reactions with destructive or even devastating consequences in the case of technical failures, human error, natural disasters and accidents.

- In particular cooling of metallurgical ovens and their aggregates; cooling of metallurgical equipment in general in production and processing of metals, metal alloys and intermetallic compounds, handling of ashes and slags, including production and processing of silicon, refractory metals and intermetallic compounds with boron, carbon, nitrogen and silicon. Fused-salt electrolysis for the production of e.g. aluminum or sodium.
- Cooling of ovens and aggregates in the glass and ceramic producing industry
- Cooling of ovens and aggregates in the cement producing industry
- Cooling of reactors and aggregates in gasification of organic matter and biofeedstocks.
- Cooling of ovens and aggregates in incineration plants, including waste gas incineration e.g. by afterburners and cooling of ashes and slags
- Cooling of reactors and aggregates in nuclear power plants
- Cooling of combustion chambers and aggregates in conventional thermal power plants.

In another aspect the present invention provides the use of a cooling medium according to the present invention for the cooling of

- technical devices in high temperature environment,
- metallurgical ovens and their aggregates,
- ovens and aggregates in the glass and ceramic producing industry,
- ovens and aggregates in the cement producing industry,
- cooling of reactors and aggregates in gasification of organic matter and biofeedstocks,
- ovens and aggregates in incineration plants,



- reactors and aggregates in nuclear power plants,
- combustion chambers and aggregates in conventional thermal power plants.

### Example 1

5 kg of molten copper was kept in a small metallurgical oven at constant temperature at 1200°C. All professional precautions known to an expert in the field of metallurgy were taken into account, e.g. fume hood, fireproof safety clothing and helmet, fireproof curtains etc. The ionic liquid test fluids were pumped with a constant flow of 1 ml/s through a 1/4" stainless steel capillary right into the copper melt. The steel capillaries outlet was immersed into the molten copper directly above the bottom of the crucible which is the worst position in terms of possible explosive reactions. The experiments were filmed and observed by a team of metallurgical experts. Their visual and acoustic attention was focused especially on sputtering of the copper melt, explosive reactivity and flame volume. These parameters were rated by the following numbers:

#### Reactivity: 0 - 5

0 = no observable sputtering, gas evolution or explosive evaporation

5 = very heavy sputtering, gas evolution or explosive evaporation

#### Flame volume: 0 - 5

0 = no observable flames

5 = very large flame volume

Benchmark: Mineral oil "Castrol HDX", see table

#### Results:

In the following Table 1 composition of ionic liquids, their sum formulae, the calculated content in weight % of carbon atoms "C", hydrogen atoms "H" and other atoms "Z" which may form gaseous combustion products, the T-Onset temperature for the decomposition in air measured by a thermo balance (according to DIN 51007), the flashpoint (according to DIN ISO 2592) and the ratings for the reactivity (RA) and the flame volume

(FV). The individual weight %s listed are based on the total mol weight of the composition.

Z = other atoms forming gaseous combustion products, e.g. N, S, F, Cl, but except O.

EMIM is 1-Ethyl-3-methylimidazolium and BMIM is 1-Butyl-3-methylimidazolium.

Table 1

Composition	Sum formula	C [%w]	H [%w]	Z [%w]	T- Onset	Flash point	RA	FV
Mineral oil "Castrol HDX"	-	-	-	-	-	-	5	5
BMIM-octylsulfate	C16H32N2O4S	55,14	9,26	17,24	224°C	288°C	3,5	3,5
EMIM-diethylphosphate	C10H21N2O4P	45,45	8,01	10,60	264°C	222°C	3	2
EMIM-methansulfonate / BMIM-methylsulfate 50:50	C7H14N2O3S C9H18N2O4SC	41,97	7,05	26,57	-	-	2	1,5
EMIM-methansulfonate	C7H14N2O3S	40,76	6,84	29,13	339°C	290°C	2	2
EMIM-methansulfonate / EMIM <sub>2</sub> -SiF <sub>6</sub> 90:10	C7H14N2O3S C12H22F6N4Si	40,64	6,77	30,88	-	-	2	2
EMIM-methansulfonate / BMIM-tetrafluoroborate 50:50	C7H14N2O3S C8H15BF4N2	41,64	6,77	37,83	-	-	1,5	2
EMIM-ethylsulfate / EMIM <sub>2</sub> -SiF <sub>6</sub> 90:10	C8H16N2O4S C12H22F6N4Si	40,55	6,76	27,55	308°C	272°C	2	2
EMIM-methansulfonate / Triphenylphosphate 90:10	C7H14N2O3S C18H15O4P	43,31	6,62	26,22	-	-	1,5	2
EMIM-methansulfonate / Fe-trifluormethansulfonate 92:8	C7H14N2O3S C2F6FeO6S2	38,04	6,29	30,83	-	-	1,5	2
EMIM-methansulfonate / EMIM-tetrafluoroborate 50:50	C7H14N2O3S C6H11BF4N2	38,58	6,22	40,84	-	-	1,5	2
EMIM- Tetrafluoroborate	C6H11BF4N2	36,40	5,60	52,54	-	-	1	2
EMIM- Trifluormethansulfonate	C7H11F3N2O3 S	32,31	4,26	44,98	405°C	344°C	1	2
EMIM- tetrachloroferrat-(III)	C6H11Cl4FeN2	23,34	3,59	54,99	390°C	-	1	1

The results in Table 1 above show the results for a number of ionic liquids, which were chosen due to their quite high thermal decomposition points / flashpoints and low melting points (all are liquid at room temperature except EMIM-methansulfonate and Bmim-octylsulfate with a melting points of 34-35°C). From Table 1 it is evident, that the reactivity RA and the flame volume FV decreases with decreasing hydrogen content, even if the content of other atoms forming gaseous combustion products increases. Moreover it can be seen that a hydrogen content of 9.26% shows a sharp distinction regarding RA and FV with

compound of the present invention wherein the hydrogen content is below 8.5%. E.g. reactivity RA decreases from 3.5 of the compound with a hydrogen content from more than 8.5% (9.26%) at least to 3 (decrease of ca. 14%) down to 1 (decrease of ca. 71%) of ionic liquids of the present invention. Similarly the flame volume decreases from 3.5 of the compound with a hydrogen content from more than 8.5% (9.26%) to at least to 2 (decrease of ca. 43%) down to 1 (decrease of ca. 71%) of the ionic liquids of the present invention.

In the list below prior art regarding Ionic Liquids is listed:

- Bai, Liguang; Zhu, Jiqin; Chen, Biaohua; Li, Chengyue; Fei, Weiyang; Huagong Xuebao (Chinese Edition) (2010), 61(12), 3037-3043.
- Zhang, M. M.; Reddy, R. G.; Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy (2010), 119(2), 71-76.
- Nieto de Castro, Carlos A.; Langa, Elisa; Morais, Ana L.; Lopes, Manuel L. Matos; Lourenco, Maria J. V.; Santos, Fernando J. V.; Santos, M. Soledade C. S.; Lopes, Jose N. Canongia; Veiga, Helena I. M.; Macatrao, Mafalda; et al; Fluid Phase Equilibria (2010), 294(1-2), 157-179.
- Szarvas, Laszlo; Gerhard, Dirk; Oehlenschlaeger, Steffen; Alemany, Aurelie; Ger. Offen. (2010), DE 102009051087 A1 20100506
- Franca, Joao M. P.; Nieto de Castro, Carlos A.; Matos Lopes, Manuel; Nunes, Valentim M. B.; Journal of Chemical & Engineering Data (2009), 54(9), 2569-2575.
- Zhang, Mingming; Reddy, Ramana G.; ECS Transactions (2007), 2(28, Energy Systems for the Twenty-First Century: Opportunities for Application of Solar, and Conversion Technologies), 27-34.
- Van Valkenburg, Michael E.; Vaughn, Robert L.; Williams, Margaret; Wilkes, John S.; Thermochemica Acta (2005), 425(1-2), 181-188.
- Olbert, Gerhard; Mattke, Torsten; Fiene, Martin; Huttenloch, Oliver; Hammon, Ulrich; Ger. Offen. (2004), DE 10316418 A1 20041021
- Van Valkenburg, Michael E.; Vaughn, R. Larry; Williams, Margaret; Wilkes, John S.; Proceedings - Electrochemical Society (2002), 2002-19(Molten Salts XIII), 112-123.

## Claims

1. Cooling medium comprising an ionic liquid with a hydrogen content of 0% to 8.5% by weight.
2. Cooling medium according to claim 1 with a hydrogen content of 0% to 7% by weight.
3. Cooling medium according to any one of claims 1 or 2, with a hydrogen content of 0% to 6.5% by weight.
4. Cooling medium according to any one of claims 1 to 3, wherein the ionic liquid has a flash point of at least 200°C determined according to DIN ISO 2592.
5. Cooling medium according to claims 4, wherein the ionic liquid has a flash point of at least 250°C determined according to DIN ISO 2592.
6. Cooling medium according to any one of claim 1 to 5, wherein the ionic liquid has a melting point from 40°C and less.
7. Cooling medium according to claim 6, wherein the ionic liquid has a melting point from -20°C and below.
8. Cooling medium according to any one of claims 1 to 7, wherein the cation of the ionic liquid is selected from ammonium, phosphonium, pyridinium, pyrrolium, piperidinium, pyrrolidinium, morpholinium, (benz)imidazolium or pyrazolium.
9. Cooling medium according to claim 8, wherein the cation of the ionic liquid is selected from imidazolium, benzimidazolium or phosphonium, optionally independently substituted by C1 to C4 alkyl, perfluoro C1 to C4 alkyl and/or by cyano.
10. Cooling medium according to any one of claims 1 to 9, wherein the anion of the ionic liquid comprises a hetero element.

11. Cooling medium according to any one of claims 1 to 10, wherein the anion of the ionic liquid contains 3 hydrogen atoms or less, in particular is hydrogen free.
12. Cooling medium according to any one of claims 10 to 11, wherein the anion of the ionic liquid is selected from diethylphosphate, triphenylphosphate, methansulfonate, trifluormethansulfonate, methylsulfate, ethylsulfate,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , tetrachloroferrat-(III) and/or tetrafluoroborate.
13. Cooling medium according to any one of claims 1 to 12, further comprising dissolved salts with inorganic cations and organic or inorganic anions.
14. Cooling medium according to any one of claims 1 to 13, further comprising dissolved flame retardants
15. Use of a cooling medium according to any one of claims 1 to 14 for the cooling of
  - technical devices in high temperature environment,
  - metallurgical ovens and their aggregates,
  - ovens and aggregates in the glass and ceramic producing industry,
  - ovens and aggregates in the cement producing industry,
  - cooling of reactors and aggregates in gasification of organic matter and biofeedstocks,
  - ovens and aggregates in incineration plants,
  - reactors and aggregates in nuclear power plants,
  - combustion chambers and aggregates in conventional thermal power plants.

International application No

PCT/EP2012/077010

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K5/10

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 16 418 A1 (BASF AG [DE]) 21 October 2004 (2004-10-21) cited in the application paragraphs [0001], [0014] - [0034], [0043]; claims -----	1-5, 9-11, 13-15
X	DE 10 2007 006455 A1 (CELLS AG Q [DE]) 7 August 2008 (2008-08-07)  paragraphs [0001], [0002], [0011], [0030], [0031], [0077]; claims -----	1-6,8, 10,11, 13-15
X	DE 10 2004 046042 A1 (BASF AG [DE]) 15 September 2005 (2005-09-15) paragraphs [0001], [0005], [0012] - [0015], [0020] - [0085] ----- -/-	1-6,8-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2013

Date of mailing of the international search report

08/05/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, Christine

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VALKENBURG M E ET AL: "Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids", THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 425, no. 1-2, 20 January 2005 (2005-01-20), pages 181-188, XP027864303, ISSN: 0040-6031 [retrieved on 2005-01-20] the whole document	1-7,9-14
X	----- US 2010/132384 A1 (SHIFLETT MARK BRANDON [US] ET AL) 3 June 2010 (2010-06-03) paragraphs [0002], [0006], [0007], [0135] claims; examples 2-4	1-3,6,7,9-12
A	----- WO 2010/136403 A1 (METTOP GMBH [AT]; FILZWIESER ANDREAS [AT]; FILZWIESER IRIS [AT]) 2 December 2010 (2010-12-02) cited in the application claims; example	1,15
A	----- US 2005/070717 A1 (WASSERSCHIED PETER [DE] ET AL) 31 March 2005 (2005-03-31) the whole document	1,5
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/077010

514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10316418 A1	21-10-2004	DE 10316418 A1 EP 1618165 A1 US 2006251961 A1 WO 2004090066 A1	21-10-2004 25-01-2006 09-11-2006 21-10-2004
DE 102007006455 A1	07-08-2008	DE 102007006455 A1 EP 1991632 A1 WO 2008095873 A1	07-08-2008 19-11-2008 14-08-2008
DE 102004046042 A1	15-09-2005	NONE	
US 2010132384 A1	03-06-2010	CN 101657515 A EP 2129737 A1 JP 2010523931 A KR 20100016135 A US 2010132384 A1 WO 2008124087 A1	24-02-2010 09-12-2009 15-07-2010 12-02-2010 03-06-2010 16-10-2008
WO 2010136403 A1	02-12-2010	AT 508292 A1 AU 2010252063 A1 CA 2763697 A1 CN 102460051 A CO 6470831 A2 EP 2435772 A1 JP 2012528290 A KR 20120030114 A PE 10682012 A1 US 2012138271 A1 WO 2010136403 A1	15-12-2010 01-12-2011 02-12-2010 16-05-2012 29-06-2012 04-04-2012 12-11-2012 27-03-2012 06-08-2012 07-06-2012 02-12-2010
US 2005070717 A1	31-03-2005	AT 337305 T AU 2003218677 A1 CA 2477719 A1 CN 1639129 A DE 10208822 A1 EP 1480956 A1 ES 2271544 T3 JP 4423044 B2 JP 2005538039 A US 2005070717 A1 WO 03074494 A1	15-09-2006 16-09-2003 12-09-2003 13-07-2005 11-09-2003 01-12-2004 16-04-2007 03-03-2010 15-12-2005 31-03-2005 12-09-2003



## 4 Index

### 4.1 Computations

#### 4.1.1 Equilibrium computations

Standard first-principles molecular orbital calculations were performed with the Gaussian 03 Rev.04 series of programs (198). Energies were obtained at the G3(MP2) level of theory. G3 theory is a procedure for calculating energies of molecules containing atoms of the first and second row of the periodic chart based on *ab initio* molecular orbital theory. A modification of G3 theory that uses reduced orders of *Moller-Plesset* perturbation theory is G3(MP2) theory (199) (200). This method saves considerable computational time compared to G3 theory with some loss in accuracy, but is much more accurate than G2(MP2) theory. For all the species included in this study, full geometry optimizations were carried out at the HF/6-31G(d) level. The corresponding harmonic vibrational frequencies were evaluated at the same level of theory to confirm that the optimized structures found correspond to potential energy minima. All the minima found at the HF/6-31G(d) level were again fully re-optimized at the G3(MP2) method. G3MP2 theory uses geometries from second-order perturbation theory and scaled zero-point energies from *Hartry-Fock* theory followed by a series of single-point energy calculations at the MP2(Full), QCISD(T) and MP2/GTMP2Large levels of theory (for details see reference (200)).

#### 4.1.2 Solvation computations

$$G_{Solv} = \Delta G_m^{\circ}(\text{gas}) + \Delta G_m^{\circ}(\text{in solvent})$$

Gaussian-3 theory is the third in a series of G-methods for calculation of molecular energies. It is a composite technique in which a sequence of well-defined *ab initio* molecular orbital calculations is performed to arrive at a total energy of a given molecular species. Geometries are determined using second-order *Moller-Plesset* perturbation theory. Correlation level calculations are done using *Moller-Plesset* perturbation theory up to fourth-order and with quadratic configuration interaction. Large basis sets, including multiple sets of polarization functions, are used in the correlation calculations. One of these basis sets is the G3Large basis set given below. A series of additivity approximations makes the technique fairly widely applicable.

**Calculation:**

Polarizable Continuum Model (CPCM), MP2/cc-PVDZ calculation

<http://chemistry.umeche.maine.edu/Modeling/solvate.html>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Polarizable\\_continuum\\_model](http://en.wikipedia.org/wiki/Polarizable_continuum_model)

[http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/k\\_scrf.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm)

**Enthalpy of formation and Gibbs free energy of methylcarbonate anion, 298.15 K, kJ·mol<sup>-1</sup>**

Dielectric constant	Dipole moment, solvent	G <sub>solv</sub>	Solvent	Dipole moment, gas
35.688	5.4208	-58.93	Acetonitrile	4.3774
32.613	5.4175	-56.00	Methanol	4.3771
4.24	5.043	-44.30	Diethylether	4.2610
46.826	5.4323	-57.93	Dimethylsulfoxide	4.3806
37.219	5.4185	-61.22	Dimethylformamide	4.3792
			Methylcarbonate anion	5.0320

Polarizable Continuum Model (CPCM)

Model : C-PCM.

Atomic radii : UFF (Universal Force Field).

Polarization charges : Total charges.

Charge compensation : None.

Solution method : Matrix inversion.

Cavity type : Scaled VdW (van der Waals Surface) (Alpha=1.100).

Cavity algorithm : GePol (No added spheres)

Default sphere list used, NSphG= 8.

Lebedev-Laikov grids with approx. 5.0 points / Ang\*\*2.

Smoothing algorithm: Karplus/York (Gamma=1.0000).

Polarization charges: spherical gaussians, with point-specific exponents (IZeta= 3).

Self-potential: point-specific (ISelfS= 7).

Self-field : sphere-specific E.n sum rule (ISelfD= 2).

1st derivatives : Analytical E(r).r(x)/FMM algorithm (CHGder, D1EAlg=3).

Cavity 1st derivative terms included.

2nd derivatives : Analytical E(r).r(xy)/FMM algorithm (CHGder, D2EAlg=3).

Cavity 2nd derivative terms included.

Solvent : Acetonitrile, Eps= 35.688 Eps(inf)= 1.806874

Solvent : Methanol, Eps= 32.613 Eps(inf)= 1.765709

Solvent : Diethylether, Eps= 4.240000 Eps(inf)= 1.829527

Solvent : Dimethylsulfoxide, Eps= 46.826000 Eps(inf)= 2.007889

Solvent : N,N-Dimethylformamide, Eps= 37.219 Eps(inf)= 1.4305\*

\* from J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 2829–2844

**Result of calculation of solvation effects, kcal/mol**

Acetonitrile		Methanol	
(Unpolarized solute)-Solvent	= -61.40	(Unpolarized solute)-Solvent	= -61.23
(Polarized solute)-Solvent	= -64.19	(Polarized solute)-Solvent	= -64.01
Solute polarization	= 2.98	Solute polarization	= 2.96
Total electrostatic	= -61.22	Total electrostatic	= -61.05
Cavitation energy	= 11.71	Cavitation energy	= 9.88
Dispersion energy	= -6.49	Dispersion energy	= -7.77
Total non electrostatic	= 5.22	Total non electrostatic	= 2.11
DeltaG (solv)	= -56.00	DeltaG (solv)	= -58.93
Diethylether		Dimethylsulfoxide	
(Unpolarized solute)-Solvent	= -48.06	(Unpolarized solute)-Solvent	= -61.83
(Polarized solute)-Solvent	= -49.66	(Polarized solute)-Solvent	= -64.67
Solute polarization	= 1.98	Solute polarization	= 3.01
Total electrostatic	= -47.68	Total electrostatic	= -61.66
Cavitation energy	= 10.74	Cavitation energy	= 12.97
Dispersion energy	= -7.36	Dispersion energy	= -9.24
Total non electrostatic	= 3.37	Total non electrostatic	= 3.73
DeltaG (solv)	= -44.30	DeltaG (solv)	= -57.93
N,N-Dimethylformamide			
(Unpolarized solute)-Solvent	= -61.41		
(Polarized solute)-Solvent	= -64.18		
Solute polarization	= 2.95		
Total electrostatic	= -61.22		
DeltaG (solv)	= -61.22		

## 4.2 Evaluation of CBILS<sup>®</sup> according to the 12 Principles of Green Chemistry

The “**12 Principles of Green Chemistry**” have been published by P.T. Anastas, J.C. Warner in the year 1998 (114) and show a strategy how to design chemical production processes safer and greener. In this context the CBILS<sup>®</sup> route for producing ionic liquids industrially, has been evaluated as follows:

**1. Prevention:** *“It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it has been created.”* The CBILS<sup>®</sup> route theoretically produces no waste, in reality produces unavoidable low waste quantities due to consumption and decomposition of chemicals in the recycling steps etc. In contrast to this, conventional ionic liquid synthesis produces at least one molar equivalent of waste. At present generation of one molar equivalent of CO<sub>2</sub>, but realistic option for recycling of formed CO<sub>2</sub> to dialkylcarbonates in the near future, see (122).

**2. Atom Economy:** *“Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.”* All materials in CBILS<sup>®</sup> are incorporated into the final product except solvents, which are continuously recycled and stay in closed loops, and at present CO<sub>2</sub>, as stated above.

**3. Less Hazardous Chemical Synthesis:** *“Wherever practicable, synthetic methods should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.”* In contrast to most of conventional ionic liquid production routes, CBILS<sup>®</sup> does not use toxic and carcinogenic alkylating agents such as alkylhalides or dialkylsulfates but harmless dialkyl- or diarylcarbonates. Methanol as the main solvent is toxic but a very well-known high volume chemical with decades of experience in industrial production processes, e.g. the worldwide production of millions of tons of biodiesel fuel per year or the use as fuel additive.

**4. Designing Safer Chemicals:** *“Chemical products should be designed to effect their desired function while minimizing their toxicity.”* CBILS<sup>®</sup> does not use toxic and carcinogenic alkylating agents such as alkylhalides or dialkylsulfates but harmless dialkylcarbonates, see also no. 3.

**5. Safer Solvents and Auxiliaries:** *“The use of auxiliary substances (e.g., solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.”* In general no auxiliaries are needed in the CBILS<sup>®</sup> route, solvents see no. 3. In most of conventional ionic liquid synthesis a large volume of solvents and/or auxiliaries are needed for the alkylation reaction and the following metathesis or resin based ion exchange.

**6. Design for Energy Efficiency:** *“Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.”* CBILS<sup>®</sup> runs at around 10 to 30 bar pressure, relatively high temperatures of 120 °C to 150 °C and reaction times of up to several days; this point might be one of the drawbacks of the carbonate based synthesis of ionic liquids. Continuous flow methods described in chapter 3.1.5 may have the potential to reduce the energy demand and improve productivity. Anyway,

conventional ionic liquid synthesis frequently needs long reaction times and quite high temperatures as well, e.g. when alkylating with long chain alkylhalides, or needs pressure, e.g. when ethylating or methylating using uncomfortable gaseous reagents like chloroethane or chloromethane to prevent the use of strong carcinogenics like dimethylsulfate or methyl iodide.

**7. Use of Renewable Feedstocks:** *“A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting whenever technically and economically practicable.”* The use of bioalcohols (201) and dialkylcarbonates made from these alcohols and biogenic CO<sub>2</sub> is a possible option but a question of costs, as it is for the use of renewable N-bases as nucleophiles as well.

**8. Reduce Derivatives:** *“Unnecessary derivatization (use of blocking groups, protection/deprotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be minimized or avoided if possible, because such steps require additional reagents and can generate waste.”* No derivatization is used in CBILS® processes.

**9. Catalysis:** *“Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.”* Catalysts have shown activity to decrease reaction time and therefore save energy consumption in CBILS® reactions; all stoichiometric reagents are part of the final product or run in closed loops, except the liberated CO<sub>2</sub> at present, see no. 1.

**10. Design for Degradation:** *“Chemical products should be designed so that at the end of their function they break down into innocuous degradation products and do not persist in the environment.”* Biodegradability is an important topic of the application of ionic liquids in general and is not yet state of the art; there is a lot of work to do to design ionic liquids being more biodegradable (202).

**11. Real-Time analysis for Pollution Prevention:** *“Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.”* Online process monitoring based on e.g. real-time FTIR, speed of sound, density, refractive index etc. are state of the art and can be used for ionic liquid synthesis.

**12. Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention:** *“Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.”* In multi ton scale up processes of the CBILS® route the optimization of safety issues is a major topic as it is for every industrial process nowadays. Continuous flow methods described in chapter 3.1.5 may have the potential to increase safety.

### 4.3 References

1. **Qiu, Z.** Molten salt and slag in ancient China. *Transactions of NFSoc.* 1993, Vol. 3, 1.
2. **Shizhen, L.** "*Bêncão Gāngmú*" or "*Pen ts'ao kang mu*" (*Compendium of Materia Medica*). Chai State (Ming Dynasty; today Chai Cun, Hubei, China), 1552 - 1579.
3. **Shizhen, L. and Smith, S.** *Chinese Materia Medica. Vegetable Kingdom (Reprint of the original "Bêncão Gāngmú")*. Georgetown Press, SF, 1973.
4. **Thorpe, Sir E.** *Discovery of sodium metal by electrolysis of molten sodium hydroxide by Sir Humphry Davy in 1807*. London : Watts & Co, 1914.
5. **Hatt, B. W. and Kerridge, D. H.** *Chemistry in Britain*. 1979, Vol. 15, 2.
6. **Kunst, H., et al.** 2.2 Metals, Surface Treatment: Cleaning and Pickling with Salt Baths. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Edition, electronic release 2.0.; WILEY-VCH, 2000.
7. **Von Langenthal, W. and Schnetger, J.** Rubber, 5. Technology; 2.5.2.2. Pressure-Free Continuous Vulcanization. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Edition, electronic release 2.0.; WILEY-VCH, 2000.
8. **Estes, L.L.** Fibers, 4. Synthetic Organic; 1.2.2. Diamine – Dicarboxylic Acid Type Polyamides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Edition, electronic release 2.0.; WILEY-VCH, 2000.
9. **Wasserscheid, P. and Welton, T.** *Ionic Liquids in Synthesis.*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 776. ISBN-13: 978-3527312399.
10. **Gabriel, S. and Weiner, J.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1888, Vol. 21, 2, pp. 2669-2679.
11. **Walden, P.** *Bull.Acad.Sci.* 1914, pp. 405-442.
12. **Graenacher, C.** *Cellulose Solution*. US 1,943,176 1934.
13. **Hurley, F.H.** *Electrodeposition of Aluminum*. US 4,446,331 1948.
14. **Wier, T.P. Jr.** *Electrodeposition of Aluminum*. US 4,446,350 1948.
15. **Wier, T.P. Jr. and Hurley, F.H.** *Electrodeposition of Aluminum*. US 4,446,349 1948.
16. **Bockris, J. O'M, McKenzie, J.D. and Kitchener, J.A.** *Trans Faraday Soc.* 1955, 51, p. 1734.
17. **Chum, H.L., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, pp. 3264-3265.

18. **Gale, R.J., Gilbert, B. and Osteryoung, R.A.** *Inorg. Chem.* 1978, 17, pp. 2728-2729.
19. **Nardi, J.C., Hussey, C.L. and King, L.A.** *US* 4,122,245 1978.
20. **Wikes, J.S., et al.** *Inorg. Chem.* 1982, 21, pp. 1263-1264.
21. **Fannin, A.A., et al.** *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129, p. C122.
22. **Wilkes, J.S., et al.** *Anal. Chem.* 1982, 54, pp. 2378-2379.
23. **Wilkes, J.S., Frye, J.S. and Reynolds, G.F.** *Inorg. Chem.* 1983, 22, pp. 3870-3872.
24. **Fannin, A.A., et al.** *J. Phys. Chem.* 1984, 88, pp. 2614-2621.
25. **Fannin, A.A., et al.** *J. Phys. Chem.* 1984, 88, pp. 2609-2614.
26. **Hussey, C.L., et al.** *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133, pp. 1389-1391.
27. **Wilkes, J.S. and Zaworotko, M.J.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, pp. 965-967.
28. **Cooper, E.I. and O'Sullivan, E.J.M.** [ed.] *The Electrochemical Society Inc. Pennington, New Jersey; 1992. 8th. International Molten Salts Symposium. Vols. 92-16, pp. 386-396.*
29. **Davis, J.H. Jr.** *Tetrahedron Lett.* 1998, p. 8955.
30. **Freemantle, M.** *Chem. Eng. News.* 1998, 76, pp. 32-37.
31. **BASF SE.** BASIL™– *The first commercial process using ionic liquids.* [Online] [Cited: 02 24, 2014.] <http://www.basf.com/group/corporate/en/innovations/publications/innovation-award/2004/basil>.
32. **Falling, S.N., et al.** *1<sup>st</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-1).* [oral presentation]. Salzburg, Austria; June 19-23, 2005.
33. **Phillips, G.W., et al.** *US* 5,315,019 1993.
34. **Falling, S.N., Godleski, S.A. and McGarry, L.** *US* 5,238,889 1993.
35. *1<sup>st</sup> International Congress on Ionic Liquids. COIL1. Salzburg, Austria; June 19-23, 2005.*
36. **Kalb, R.S. and Kotschan, M.** *Flüssigkeit zur Verdichtung eines gasförmigen Mediums und Verwendung derselben.* WO2006120145, 2006.

37. *Mobilität unter Hochdruck*. **Adler, R.**; Linde AG, 2006, *Linde Technology - Berichte aus Technik und Wissenschaft*, pp. 24-29.
38. **Adler, R. and Mayer, H.** Kolbernloser Verdichter. WO2008031527, 2008.
39. **Adler, R.** ATZ Linde Vienna. [Personal communication]. 2014.
40. **IBM.** Made in IBM Labs: Scientists Discover New Atomic Technique to Charge Memory Chips. IBM Newsroom. [Online] 03 21, 2013. [Cited: 05 14, 2013.] <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/40702.wss>.
41. **Jeong, J. et al.** Science. 2013, 339, p. 1402.
42. **Zhang, S., et al.** J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006, Vol. 4, 35.
43. **Welton, T.** Chem. Rev. 1999, 99, p. 2071 – 2083.
44. **Wasserscheid, P. and Keim, W.** Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, pp. 3772-3789.
45. **Joglekar, H.G., Rahman, I. and Kulkarni, B.D.** Chem. Eng. Technol. 2007, Vol. 7, 30, pp. 819–828.
46. **Freemantle, M.** An Introduction to Ionic Liquids; Royal Society of Chemistry, 2010. ISBN-13: 978-1847551610.
47. **Canongia, L., Jose, N.A. and Padua, A.A.H.** J. Phys. Chem. B. 2006, 110, pp. 3330-3335.
48. **Castiglione, F., et al.** Journal of Physical Chemistry Letters. 2013, Vol. 4, 10, pp. 1608-1612.
49. **Gilmore, B.F. and Earle, M.J.** Development of ionic liquid biocides against microbial biofilms: designer microbicides for infection control. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 2011, Vol. 2, 29, pp. 50-53.
50. **Yoshizawa, M., Xu, W. and Angell, C.** J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, p. 15411.
51. **Tao, G.H., et al.** Chem. Commun. 2005, p. 3562.
52. **Ohno, H. and Yoshizawa, M.** Solid State Ionics. 2002, 154, p. 303.
53. **Ohno, H., Yoshizawa, M. and Ogihara, W.** Electrochim. Acta. 2004, Vol. 50, p. 255.
54. **Domanska, U. and Bogel-Lukasik, R.** J. Phys. Chem. B. 2005, 109, p. 12124.
55. **Bagno, A., et al.** Org. Biomol. Chem. 2005, 3, p. 1624.



56. **Slattery, J.M., et al.** *Angew. Chem.* 2007, 119, pp. 5480–5484.
57. **Earle, Martyn J., et al.** *Nature.* 2006, 439, pp. 831-834.
58. **Esperanca, Jose´ M.S.S., et al.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010, 55, pp. 3–12 .
59. **Pathak, A., et al.** *Green Chemistry.* 2014, pp. 109-135.
60. **Greaves, T.L. and Drummond, C.J.** *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, p. 1096.
61. **Steinrueck, H.-P. and Wasserscheid, P.** *Catalysis Letters.* 2015, 145, pp. 380-397.
62. **Ribeiro, B.D., Santos, A.G. and Marrucho, I.M.** *RSC Green Chemistry Series.* 2016, 45, pp. 136-177.
63. **Zhou, Y. and Qu, J.** *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2017, 9(4), pp. 3209-3222.
64. **Gilmore, B.F.** *Ionic Liquids: Applications and Perspectives.* [ed.] A. Kokorin. Rijeka : InTech, 2011. pp. 587-604. ISBN 978-953-307-248-7.
65. **Pendleton, J.N. and Gilmore, B.F.** *International Journal of Antimicrobial Agents.* 2015, 46(2), pp. 131-139.
66. **Freemantle, M.** *Chem. Eng. News.* 2000, 78, pp. 37-50.
67. 2<sup>nd</sup> Asian Pacific Conference on Ionic Liquids. **Welton, T.** Dalian, China, 2012.
68. **McDermott, C.M. and O'Connor, G.C.** *Journal of Product Innovation Management.* 2002, Vol. 19, 6, pp. 424-438.
69. **Kalb, R.S.** *The data of ionic liquid applications have been collected by the author over 15 years from publications, patents, books and personal communications with project managers from the industry. The data were evaluated to be correct by the best knowledge of the author and do not claim to be complete.* 2016.
70. *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL1).* **Maase, M.** Salzburg, Austria, 2005. *Cosi fan tutte (They all do it) - An improved way of doing it.* p. 37.
71. **Plechkova, N.V. and Seddon, K.R.** *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, pp. 123-150.
72. **Schubert, T.,** *Nachrichten aus der Chemie.* 2005, 53, pp. 1222-1226.
73. **European Commission Research & Innovation.** *key figures.* [Online] [http://ec.europa.eu/research/era/facts/figures/key\\_figures\\_en.htm](http://ec.europa.eu/research/era/facts/figures/key_figures_en.htm).

74. **European Commission, DG Research.** *The economic development of nanotechnology – an indicators based analysis.* s.l. : European Commission, 2006.
75. **Gartner Inc., Stamford CT 06902, USA and IHS Inc., Englewood, CO 80112 USA.** *Annual market trends semiconductor industry.*
76. **Roco, M.C. J.** *Nanopart. Res.* 2011, 13, pp. 427-445.
77. **Grand View Research Inc., San Francisco, CA 94105 USA.** [Online] <http://www.grandviewresearch.com/press-release/PTFE-Market>.
78. **BCC Research LLC, Wellesley, MA 02481, USA.** Report PHO002A "Global Markets for Laser Systems, Components and Materials", BBC Reserach.
79. **Helmut Kaiser Consultancy.** *Ionic Liquids 2030 - Ionic Liquid Technologies, Markets, Applications, Companies and Developments Worldwide 2008 to 2020 and 2030.* Tübingen, Deutschland : Helmut Kaiser Consultancy, 2012. [www.hkc22.com](http://www.hkc22.com).
80. **Frost & Sullivan .** *Technology Advancements in Ionic Liquids.* Mountain View CA, USA : Frost & Sullivan , 2016. Tech Vision Report D6E62016.
81. **Grand View Research, Inc.** *Ionic Liquids Market Size And Forecast By Application, By Region And Trend Analysis From 2014 To 2025.* San Francisco, USA, 2016. Report ID: GVR-1-68038-283-9.
82. **MarketsandMarkets Research Private Ltd.** *Ionic Liquids Market by Application and by Region - Global Forecast to 2021.* Maharashtra, India, 2016. Report Code: CH 4297.
83. **Kalb, R.** *A Roadmap to Industrial Implementation of Ionic Liquids.* 26<sup>th</sup> EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. [oral presentation]. Vienna, Austria; July 3-8, 2016.
84. **Schulte et al.** *Process for preparing 1-Alkylimidazoles.* US 5,011,934 1991.
85. **Radziszewski, B.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1882, 15, p. 1493.
86. **Weidenhagen, R. and Herrmann, R.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B: Abhandlungen.* 1935, 68B, pp. 1953-1961.
87. **Weidenhagen, R., Herrmann, R. and Wegner, H.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B: Abhandlungen.* 1937, 70B, pp. 570-583.
88. **Arduengo, A. J. III.** *Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts.* WO1991/14678 1991.

89. **Arduengo, A. J. III, Krafczyk, R. and Schmutzler, R.** *Tetrahedron*. 1999, 55, p. 14523.
90. **Greaves, T.L. and Drummond, C.J.** *Chem. Rev.* 2008, 108, pp. 206-237.
91. **MacFarlane, D. R. and Seddon, K. R.** *Aust. J. Chem.* 2007, 60, p. 3.
92. **Yoshizawa, M., Xu, W. and Angell, C. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, p. 15411.
93. **Belieres, J.-P. and Angell, C. A.** 2007, 111, p. 4926.
94. **Hayashi, S. and Hamaguchi, H.** *Chemistry Letters*. 2004, 33, pp. 1590-1591.
95. **Predel, T. and Schlücker, E.** *Chemical Engineering Technology*. 2007, Vol. 11, 30.
96. **Müller, C. et al.** *Method for operating a liquid ring compressor*. WO2006/029884 2006.
97. **Himmler, S., et al.** *Green Chemistry*. 2006, 8, pp. 887-894.
98. **Wasserscheid, P., van Hal, R. and Boesmann, A.** *Green Chem.* 2002, 4, p. 400.
99. **Angell, C. A., Byrne, N., Belieres, J.-P.** *Accounts of Chemical Research* 2007, 40(11), pp. 1228-1236.
100. **Haerens, K., et al.** *Separation and Purification Technology*. 2012, 97, pp. 90–95.
101. **Dardel, F. and Arden, T.V.** *Ion Exchangers*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
102. **Brownstein, S. and Stillman, A.E.** *J. Phys. Chem.* 1959, 63, p. 2061.
103. **Johansson, K.M., et al.** *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008, 10(20), pp. 2972-2978.
104. **Holbrey, J. D. and Seddon, K.R.** *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1999, pp. 2133-2139.
105. **Ren, R.X. and Koch, V.R.** *One-step process for the preparation of hydrophobic salts*. US2004/0225131A1
106. **Kalb, R.S.** *Personal communications with German large industry managers*.
107. **Zimmermann, J., Ondruschka, B. and Stark, A.** *Organic Process Research & Development*. 2010, 14, pp. 1102–1109.

108. **Kalb, R.** Method of synthesizing organic molecules. WO2010149675 12 29, 2010.
109. **Himmler, S., Koenig, A. and Wasserscheid, P.** *Green Chem.* 2007, Vols. 935-942, 9, pp. 935-942.
110. **Wasserscheid, P. and Uerdingen, M.** *Entwicklung und Herstellung von halogenfreien, umweltfreundlichen, mit Wasser nicht-mischbaren ionischen Flüssigkeiten (Projekt AZ 24212); Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2009. pp. 1-60, Abschlußbericht.*
111. **Mori, S., Ida, K. and Ue, M.** Process for producing quaternary salts. US 4,892,944 1990.
112. **Holbrey, J.D., et al.** *Chem. Commun.* 2003, pp. 28-29.
113. **Smiglak, M., et al.** Ionic liquids via reaction of the zwitterion 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Abstracts of Papers, 231<sup>st</sup> ACS National Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30, 2006. 2006.
114. **P.T. Anastas, J.C. Warner.** *Green Chemistry: Theory and Practice.* New York : University Press, 1998. p. 30.
115. **Tunado, P. and Selva, M.** *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, pp. 706-716.
116. **Shaikh, A.-A.G. and Sivaram, S.** *Chem. Rev.* 1996, 96, p. 951-976.
117. **Shieh, W.-C., Lozanov, M. and Repic, O.** *Tetrahedron Letters.* 2003, 44, pp. 6943-6945.
118. **Keller, N., Rebmann, G. and Keller, V.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2010, 317, pp. 1-18.
119. **Hofmann, H.J., Brandner, A. and Claus, P.** *Chemie Ingenieur Technik.* 2011, 83 (10), pp. 1711-1719.
120. **Sakakura, T. and Kohno, K.** *Chem. Commun.* 2009, pp. 1312-1330.
121. see e.g. patents and patent applications WO2013175510, JP2012162523, US20110288309, US20110196167, JP4415107B2, JP11035526, WO2004092109 and others.
122. **DxC Technology GmbH.** DxC technology - Carbon Capture Utilization for Green Chemicals. [Online] [Cited: 04 06, 2017.] <http://www.dxc-technology.com>.
123. **Holbrey, J.D., et al.** *Chemical Communications.* 2003, 1, pp. 28-29.
124. **Handy, Scott T. and Okello, Maurice.** *J. Org. Chem.* 2004, 70, pp. 1915 - 1918.

125. **Holloczki, O., et al.** *New J. Chem.* 2010, 34, pp. 3004-3009.
126. **Keil, P., Kick, M. and König, A.** *Chemie Ingenieur Technik.* 2012, 84 (6), pp. 859-866.
127. **Clough, M.T., et al.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, pp. 20480-20495.
128. **Holloczki, O., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, pp. 780 – 789.
129. **Reichardt, C. and Welton, T.** *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 4. Marburg; London : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 165f. ISBN: 978-3-527-32473-6.
130. **Kamlet, M.J., Abboud, J.L. and Taft, R.W.** *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, p. 6027.
131. **Kamlet, M.J. and Taft, R.W.J.** *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, p. 377.
132. **Kamlet, M.J., et al.** *J. Org. Chem.* 1979, 44, p. 2599.
133. **Jessop, P.G., et al.** *Green Chem.* 2012, 14, p. 1245.
134. **Smiglak, M., et al.** *Green Chem.* 2007, 9, pp. 90–98.
135. **Tundo, P. and Selva, M.** *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, pp. 706-716.
136. **Kalb, R.S.** CBILS® - 10 Years of Carbonate Based Ionic Liquids Synthesis. 6<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids COIL-6, June 16-20, 2015, Jeju, Korea, 2015.
137. **D. Kulikov, S.P. Verevkin and A. Heintz.** *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46, pp. 1593–1600.
138. **Emel'yanenko, S.P. Verevkin and V.N.** *Fluid Phase Equilibr.* 2008, 266, pp. 64–75.
139. **Verevkin, S.P., et al.** *J. Chem. Eng. Data.* 2015, 60, pp. 89–103.
140. **Emel'yanenko, V.N. and Verevkin, S.P.** *J. Chem. Thermodyn.* 2015, 85, pp. 111–119.
141. **McQuarrie, D. A.** *Statistical Mechanics, Harper's chemistry series.* New York : Harper & Row, 1976.
142. **Verevkin, S.P., et al.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, pp. 9809-9816.
143. **Verevkin, S.P., et al.** 113, 2009, pp. 12704-12710.
144. **Choi, J. K. and Joncich, M. J.** *J. Chem. Eng. Data.* 1971, 16, pp. 87-90.

145. **Bobyleva, L. I., et al.** *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1996, 69, pp. 861-863.
146. **Pearson, R.G.** *J. Am. Chem. Soc.* 1963, Vol. 85, 22, pp. 3533–3539.
147. **Verevkin, S.P., Emel'yanenko, V.N. and Kozlova, S.A.** *J. Phys. Chem. A*. 2008, 112, pp. 10667 - 10673.
148. **Verevkin, S.P., et al.** *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, pp. 1428-1432.
149. **Curtiss, L.A., Redfern, P.C. and Raghavachari, K.** *J. Chem. Phys.* 2007, 126, p. 084108.
150. **Gutmann, B., Cantillo, D. and Kappe, C. O.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, p. 6688.
151. **García-Verdugo, E., et al.** *Green Chem.* 2015, 17, p. 2693.
152. **Selva, M., Fabris, M. and Perosa, A.** *Green Chem.* 2011, 13, p. 863.
153. **Othmer, D.F. and Kirk, R.E.** *Separation Technology. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2008, Vol. 1, p. 871.*
154. **Rodríguez, H., et al.** *Chem. Commun.* 2011, 47, p. 3222.
155. **Stark, A., et al.** *Green Chem.* 2008, 10, p. 1152.
156. **Emel'yanenko, V.N., Verevkin, S.P. and Heintz, A.** *J. Amer. Chem. Soc.* 2007, 129, p. 3930.
157. **Yermalayeu, A.V., et al.** *J. Solution Chem.* 2015, 44, p. 754.
158. **Zaitsau, D.H., et al.** *J. Phys. Chem. B.* 2016, 120, p. 7949.
159. **Cox, J.D, Wagman, D.D. and Medvedev, V.A.** *CODATA Key Values for Thermodynamics.* New York : Hemisphere, 1989.
160. **BASF SE.** *Personal Communications.* 2005.
161. **Seddon, K.R., Stark, A. and Torres, M.-J.** *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, pp. 2275–2287.
162. **Maase, M., et al.** *Aldrich ChemFiles.* 2006, 6.9, p. 3.
163. **Swatloski, R.P., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (18), pp. 4974–4975.
164. **Hossain, Md. M. and Aldou, L.** *Aust. J. Chem.* 2012, 65, pp. 1465–1477.

165. **Maginn, E.J.** *Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO<sub>2</sub> Absorbents*. DOE Report (Award Number DE-FG26-04NT42122). 2005, January-March.
166. **Johansson, K.M., et al.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, pp. 2972–2978 .
167. **Krossing, I. and Slattery, J.M.** *Z. Phys. Chem.* 2006., 220, pp. 1343-1359.
168. **Krossing, I., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, pp. 13427-13434.
169. **Slattery, J.M., et al.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, pp. 5384-5388.
170. **Kömpf, M.** *Mobility under High Pressure. Linde Technol.* 2006, pp. 24-26.
171. **Adler, R.** "The demand is astounding". *Linde Technol.* 2006, pp. 27-29.
172. **Adler, R. and Mayer, H.** *Compressor and method for lubricating and/or cooling a compressor*. WO2006133815, 2006.
173. **Predel, T., et al.** *Chem. Eng. Technol.* 2007, Vol. 30, 11, pp. 1475–1480.
174. **Lei, Z., Dai, C. and Chen, B.** *Chem. Rev.* 2014, 114, p. 1289–1326.
175. **Visser, A.N., et al.** *Chem. Commun.* 2001, pp. 135-136.
176. **Freire, M.G., et al.** *J. Phys. Chem. A.* 2010, 114, pp. 3744–3749.
177. **Stojanovic, A., et al.** *Elimination prioritärer Metalle aus kommunalen Abwässern*. Vienna, Austria : Austrain Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environmemt and Water Management, 2010.
178. **Kozubal, E., et al.** *Low-Flow Liquid Desiccant Air Conditioning: General Guidance and Site Considerations*. Golden (CO), USA : National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2014. NREL/TP-5500-60655.
179. **Lowenstein, A.** *Review of Liquid Desiccant Technology for HVAC Applications*. [ed.] *Refrigerating and Air-Conditioning Engineers American Society of Heating, HVAC&R Research*. 2008, Vol. 14, 6, pp. 819-840.
180. **U.S. Department of Energy.** *Comparison of Fuel Cell Technologies*. 2014. pdf-document. [Online] <https://energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>
181. *Status of Hydrogen Storage Technologies*. [Online] [Cited: 01 21, 2015.] <http://energy.gov/eere/fuelcells/status-hydrogen-storage-technologies>.
182. **U.S. Department of Energy.** *Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs*. 2009.

183. [Online] US Department of Energy. [Cited: 01 21, 2015.] [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech\\_status.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html).
184. **Minkina, V.G., et al.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(4), pp. 3313-3318.
185. **Bernard I. Robertson (Senior Vice President, Engineering Technologies & Regulatory Affairs, DaimlerChrysler Corporation)**. Daimler-Chrysler Innovation Symposium. Sodium Borohydride - Fuel Cell Vehicle "Natrium" uses clean, safe technology to provide hydrogen on demand. Sindelfingen, Germany; June 11/12, 2002.
186. **Arlt, W. and Wasserscheid, P.** Arrangement and method for storing energy in buildings and supplying energy to buildings. DE102011121704A1 2013.
187. **Brueckner, N., et al.** *ChemSusChem*. 2014, 7(1), pp. 229-235.
188. **George, L. and Saxena, S.K.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(11), pp. 5454-5470.
189. **Schlesinger, H.J. and Brown, H.C.** Methods of preparing alkali metal borohydrides. US 2,534,533 1953.
190. **Schlesinger, H.J. and Brown, H.C.** *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, pp. 186-205.
191. **Büchner, W. and Niederprüm, H.** *Pure Appl. Chem.* 1977, 49, pp. 733-743.
192. **Schubert, F., et al.** Method for Preparing Alkali-Metal Borohydrides. US 3,077,376 1963.
193. **Wu, Y, Kelly, M.T. and Ortega, J.V.** Review of chemical processes for the synthesis of sodium borohydride. Report for DOE Cooperative Agreement DE-FC36-04GO14008. 2004.
194. **Bürchner, M., et al.** *Chem. Eur. J.* 2012, 18, pp. 2254-2262.
195. **Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)**. Beschussversuche eines ionischen, flüssigen H<sub>2</sub>-Speichermediums. 2016. FhG Projekt Nr. 101931-13157 (non public).
196. **Lafrenz, B.** *Physical Explosions - Explosions of course fast thermal interactions*. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Dortmund/Berlin/Dresden; 2007. ISBN 978-3-88261-064-2.
197. **Metttop GmbH**. ILTEC Technology - Safe and Effective Cooling. [Online] [Cited: 03 23, 2017.] <http://metttop.com/en/products/8>.



198. **Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q.A., Baboul, G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C. and Pople J.A.,** *Gaussian 03, Revision B.04.* Pittsburgh PA : Gaussian, Inc., 2003.
199. **Curtiss, L.A., et al.** *J. Chem. Phys.* 1999, 110, p. 4703.
200. **Curtiss, L.A., et al.** *J. Chem. Phys.* 2000, 112, p. 1125.
201. **Minteer, S.D.** *Handbook of Biofuels Production; Woodhead Publishing Series in Energy*, 2011. pp. 258-265. Vol. 15.
202. **Thi Phuong Thuy, P., Chul-Woong, C. and Yeoung-Sang, Y.** *water research.* 2010, 44, pp. 352-372.

## 4.4 Tables

Table 1: Comparison of "molten salts" and "ionic liquids" .....	2
Table 2: Implemented Ionic Liquid Applications 2016 .....	5
Table 3: Enthalpy of Formation and Gibbs Energy of Methylcarbonate anion at 298.15 K.....	26
Table 4: Synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium-methylcarbonate (EMIM-MC) in diverse solvents, HPLC results in % rel. area, color of the reaction mixture.....	26
Table 5: Kamlet-Taft parameters of selected solvents (129) (130) (131) (132) (133).....	27
Table 6: CBILS®-reaction of 1-Ethylimidazole with different Lewis-Acid catalysts at 90 °C after 10, 22 and 29 hours. ....	31
Table 7: Experimental Results from Transpiration Experiments for Carbonates.....	35
Table 8: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Aliphatic Alkyl-Carbonates. ....	37
Table 9: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Cyclic Aliphatic Alkyl-Carbonates	37
Table 10: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions with Aromatic Alkyl-Carbonates and Unsaturated Aliphatic Alkyl-Carbonates .....	39
Table 11: Equilibrium Constants of the CBILS® Reactions of Amines and Alkyl-Sulfides with Dimethyl-Carbonate .....	40
Table 12: Enthalpies of formation (g) of alkyl carbonate precursors calculated by the G3MP2 and G4 method (in kJ·mol <sup>-1</sup> ). ....	41
Table 13: Batch vs. continuous flow synthesis of BMPyr-MC.....	44
Table 14: Batch vs. continuous flow synthesis of EMIM-MC .....	44
Table 15: Continuous flow synthesis of EMIM-MC at different pressures. ....	45
Table 16: Analytical data of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate sample .....	46
Table 17: Nernst distribution coefficients for TOMATS.....	56

## 4.5 Figures

Figure 1: History of Ionic Liquids.....	3
Figure 2: Ionic Liquid Applications .....	6
Figure 3: Number of publications and patents (non-cumulative) found in SciFinder™ database, for term "ionic liquids" vs. other products ("concept" search).....	8
Figure 4: Number of publications and patents (non-cumulative) found in SciFinder™ database, using a.) search term "semiconductor" and "semiconductor patents" versus annual global semiconductor revenue of the top 20 companies and b.) using search term "nanoparticles" and "nanoparticles patents" versus annual global nanoparticle revenue .....	9
Figure 5: 30 L / 100 bar continuous flow reactor and 200 L / 16 bar autoclave at proionic GmbH	48
Figure 6: Linde Ion Compressor Prototype, working since 2006 .....	54
Figure 7: Reaction of TOMATS with a copper-complex .....	55
Figure 8: Core components of a low-flow LDAC.....	57
Figure 9: Water uptake isotherm for LiCl and two IL's at 50 °C.....	58
Figure 10: Performance of LiCl vs. EMIM-Acetate used in an ILDAC-pilot .....	58
Figure 11: State of the art gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities and US-DOE goals for 2015 .....	60

Figure 12: TOMA-BH <sub>4</sub> / water / catalyst three phase reaction system .....	63
Figure 13: Decrease of hydrogen storage capacity of NaBH <sub>4</sub> and ionic liquid borohydride formulations in 1N NaOH, all containing initially 3 %w H <sub>2</sub> , at room temperature .....	64
Figure 14: 100W Demo ILHC-Auxiliary Power Unit.....	66
Figure 15: Gun fire test, Nato DM21A3 tracer ammunition, high speed camera 10.000 fps .....	67
Figure 16: Steel casting .....	67
Figure 17: ILTEC® pumps and valves unit as installed at Nyrstar, Norway; side wall cooling of a zinc-oxide furnace, in operation since January 2015 .....	69
Figure 18: Experimental introduction of a large volume of IL-B2001® into 300 tons of molten copper at ~ 1200 °C, demonstrating complete safeness. ....	69

## 4.6 Schemes

Scheme 1: Conventional ionic liquid synthetic routes on the prominent example of 1,3-dialkylimidazolium based ionic liquids.....	11
Scheme 2: One step synthesis of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids from the platform chemicals formaldehyde, alkylamine, glyoxal and Broensted acid. ....	16
Scheme 3: Formation of ionic liquids by neutralization of hydroxides.....	16
Scheme 4: Alkylation of 1-alkylimidazole with dimethylcarbonate, followed by the hydrolysis of the formed methylcarbonate by adding a Broensted acid HZ. ....	17
Scheme 5: Formation of by-products on alkylation with dimethylcarbonate .....	18
Scheme 6: Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis (CBILS®) Route .....	21
Scheme 7: Side reactions of the CBILS®-Process .....	23
Scheme 8: Formation of 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate .....	24
Scheme 9: Formation of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-carboxylates in a solvent free system .....	25
Scheme 10: Hydrogen bond stabilization of methylcarbonate anion by methanol molecules .....	27
Scheme 11: Hydrolysis of EMIM-2-carboxylate .....	28
Scheme 12: Lewis acid catalysis on the example of Lithium .....	29
Scheme 13: Reaction Kinetics of EMIM-Methylcarbonate under Lewis-Acid Catalysis.....	30
Scheme 14: Catalysis of the ethylation with diethylcarbonate .....	31
Scheme 15: General alkylation of nucleophiles with carbonic acid esters.....	32
Scheme 16: Feasibility derived for some different CBILS® cations by empirical screening.....	32
Scheme 17: Formation of hydroxyl-functionalized ionic liquids (example).....	38
Scheme 18: Synthesis of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate .....	42
Scheme 19: Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylcarbonate.....	43
Scheme 20: Schematic of the continuous flow setup.....	43
Scheme 21: <i>Meginn</i> mechanism of CO <sub>2</sub> uptake in EMIM acetate .....	51
Scheme 22: Improved mechanism of CO <sub>2</sub> uptake in EMIM-acetate .....	51
Scheme 23: Dimeric acetate anion.....	51
Scheme 24: Liquid Piston of Linde Ion Compressor (with permission from Linde AG) .....	53
Scheme 25: Thiourea derivatized ionic liquid .....	54
Scheme 26: The Task Specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium-thiosalicylate .....	55

---

Scheme 27: Liquid Organic Hydrogen Carrier based on N-Ethylcarbazole .....	61
Scheme 28: Increased local acidity of water by interaction .....	61
Scheme 29: Synthesis, H <sub>2</sub> release and recycling of the TOMA-BH <sub>4</sub> / TOMA-BO <sub>2</sub> system .....	62
Scheme 30: Synthesis, use and recycling of isopropyltrimethylammonium-borohydride as example for water soluble ionic liquid borohydrides. ....	66